Untersuchung der Energieübertragung in $NaNO_2$-Kristallen durch hochauflösende optische Spektroskopie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Frank Lisse
aus Wittenberg

Düsseldorf
1985

UNIV.
LIBRARY
1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0093

Untersuchung der Energieübertragung in $NaNO_2$-Kristallen durch hochauflösende optische Spektroskopie

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Frank Lisse

aus Wittenberg

Düsseldorf

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Schmid

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. H. Schmidtke

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.1985

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 5

II. Eigenschaften von $NaNO_2$ 7

1. Allgemeine physikalische Eigenschaften 7

2. Das optische Spektrum von $NaNO_2$ 18

a) Elektronische Übergänge des NO_2^--Ions 18

b) Vibrationen des NO_2^--Ions und Gitterschwingungen 20

III. Experimentelles 31

1. Kristallzucht und Probenpräparation 31

2. Apparativer Aufbau 37

IV. Meßergebnisse 41

1. Fluoreszenz in reinem $NaNO_2$ 41

a) Übersicht über das Fluoreszenzspektrum 41

b) Lagen der Nullphononenlinien 43

c) Temperaturabhängigkeit der Linienlagen und der Linienform 46

2. Fluoreszenz von K^+-dotiertem $NaNO_2$ 50

a) Lagen und Form der Nullphononenlinien 50

b) Temperaturverhalten der Nullphononenlinien 54

c) Lagen der K^+-induzierten Linien 57

d) Temperaturverhalten der induzierten Serien 62

e) Beschreibung der Serien F und G 65

f) Konzentrationsabhängigkeit 75

3. Phosphoreszenz von K^+-dotiertem $NaNO_2$ 76

a) Lagen der Nullphononenlinien und der K^+-induzierten Serien 76

b) Temperaturverhalten der induzierten Serien 82

c) Linienform der Phosphoreszenzlinien 86

4. $NaNO_2$ dotiert mit NO_3^- 87

5. $NaNO_2$ dotiert mit Li^+ 89

6. $NaNO_2$ dotiert mit Ag^+ 93

7. $NaNO_2$ mit weiteren Dotierungen 97

V. Diskussion 99

1. Exzitonenbewegung 99

2. Fallenzustände 111

3. Linienformen 115

VI. Zusammenfassung 118

Literaturverzeichnis 120

I. Einleitung

Es ist seit längerem von einigen organischen Molekülkristallen bekannt, daß eine vom Kristall absorbierte elektronische Anregungsenergie beträchtliche Strecken innerhalb des Kristalls zurücklegen kann, bevor sie entweder als Lumineszenz wieder freigegeben oder strahlungslos an das Kristallgitter oder an Störstellen abgegeben wird. Einen solchen beweglichen elektronischen Zustand des Molekülverbandes nennt man Exziton /1-3/. Dieser Energietransport ist wegen der elektrischen Neutralität des Exzitons nicht mit Ladungs- und Materietransport verbunden.

Obwohl $NaNO_2$-Kristalle im Gegensatz zu organischen Molekülkristallen einen eher heteropolaren Bindungscharakter aufweisen, wurden auch in diesem System Hinweise auf die Existenz von Singulett- und Triplettexzitonen gefunden /4-9/. Insbesondere kann man das Fehlen einer Hyperfeinstruktur in den ESR-Spektren des Triplettzustandes von $NaNO_2$ der Ausmittelung der Kernmomente durch die Bewegung des Triplettexzitons zuschreiben, da man bei dotierten Kristallen die Hyperfeinstruktur beobachtet/7/. Einen weiteren Nachweis zur Existenz von Triplettexzitonen bildet die Beobachtung von verzögerter Fluoreszenz durch Triplett-Triplett-Annihilation /8,9/.

Eine der erfolgreichsten Methoden zur Erforschung von Energieübertragung bildet die Untersuchung der sensibilisierten Lumineszenz dotierter Kristalle. Man versteht darunter das von organischen Molekülkristallen bekannte Phänomen, daß in schwach dotierten Kristallen die Bewegung der elektronischen Anregungsenergie durch den Einfang des Exzitons an einem Gastmolekül unterbrochen wird, wenn die Anregungsniveaus der Gastmoleküle energetisch tiefer liegen als die der Wirtsmoleküle. Ist die Energiedifferenz zwischen dem Wirts-

exzitonenband und dem angeregten Zustand des Gastmoleküls größer als die thermische Energie k_BT, kann dieser Zustand nicht mehr thermisch entleert werden, und man beobachtet bevorzugt eine Lumineszenzstrahlung aus dem lokalisierten Zustand des Gastmoleküls.

Ziel der Arbeit war es, in $NaNO_2$-Kristallen, deren Molekülstruktur im Gegensatz zu den meisten organischen Molekülkristallen recht einfach ist, solche energetisch tiefer liegenden Fallenzustände durch den Einbau von Fremdmolekülen (Gastmolekülen) zu erzeugen und durch die Charakterisierung dieser Fallenzustände Aufschlüsse über den Mechanismus der Energieübertragung in $NaNO_2$ zu erhalten.

II. Eigenschaften von $NaNO_2$

1. Allgemeine physikalische Eigenschaften

Die Kristallstruktur von $NaNO_2$ ist schon seit längerer Zeit bekannt /10-14/. $NaNO_2$ kristallisiert in einem orthorhombisch raumzentrierten Gitter mit 2 Molekülen pro Einheitszelle und gehört zur Raumgruppe C_{2v}^{20} (Im2m) mit den Symmetrieoperationen

σ(yz): Spiegelung an der yz-Ebene (senkrecht zu a)
C_2(y): Drehung um die 2-zählige y-Achse (b)
σ(xy): Spiegelung an der xy-Ebene (senkrecht zu c)
E: Einheitsoperation

Entgegen der sonst üblichen Nomenklatur in der Kristallographie wurde hierbei, den meisten Veröffentlichungen über $NaNO_2$ folgend, die 2-zählige Achse in y-Richtung gelegt und nicht wie üblicherweise in z-Richtung. Entsprechend vertauschen sich damit auch die Gitterkonstanten b und c.

Neuere hochpräzise röntgenographische Messungen von Kucharczyk /15/ zur Bestimmung der Gitterkonstanten von $NaNO_2$ ergeben für T = 20°C die Werte:

a = 3,568 Å
b = 5,576 Å
c = 5,392 Å

Abb. II.1 zeigt die Elementarzelle von $NaNO_2$ bei Raumtemperatur.

Das NO_2^--Ion behält beim Einbau in einen $NaNO_2$-Einkristall im wesentlichen die Geometrie bei, die es auch als freies Ion (z.B. in wässriger Lösung) besitzt. Abb. II.2 zeigt ein $NaNO_2$-Molekül mit den interatomaren Abständen /16,17/ unter Berücksichtigung der einzelnen Ionenradien /18/.

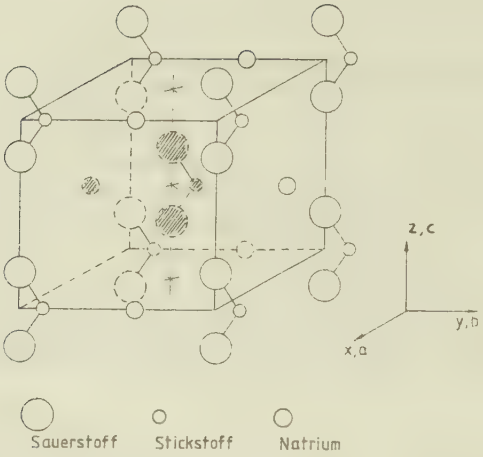

Abb. II.1 Elementarzelle von $NaNO_2$ bei Raumtemperatur.
(Orthorhombisch raumzentriertes Gitter, Raumgruppe C_{2v}^{20} (Im2m))
Die schraffierten Ionen gehören zum innenzentrierten Gitterplatz.

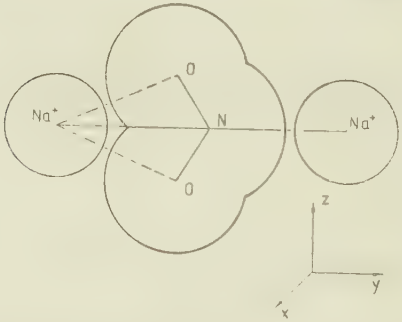

Abb. II.2 Geometrie eines NO_2^--Ions im $NaNO_2$-Einkristall bei Raumtemperatur.
Die eingezeichneten Radien entsprechen den Ionenradien.
Interatomare Abstände nach Kay /17/:

N^+-O = 1,244 Å (± 0,004 Å)
Na^+-O = 2,554 Å (± 0,008 Å)
Na^+-N = 2,590 Å (± 0,010 Å)

Winkel $\measuredangle$(ONO) = 115,6° (± 0,3°)

Zur Verdeutlichung der Abstände zwischen den einzelnen Ionen, insbesondere der Abstände zu dem $NaNO_2$-Molekül in der innenzentrierten Gitterposition, ist in Abb. II.3 eine Projektion der Ionenlagen auf die Ebene (100) dargestellt. Die Berechnung der Abstände basiert auf den vorhandenen Daten von Kay /17/ und Kucharczyk /15/. Sie weichen nur unerheblich von auf älteren Carpenter-Daten /11/ beruhenden Berechnungen /19/ ab.

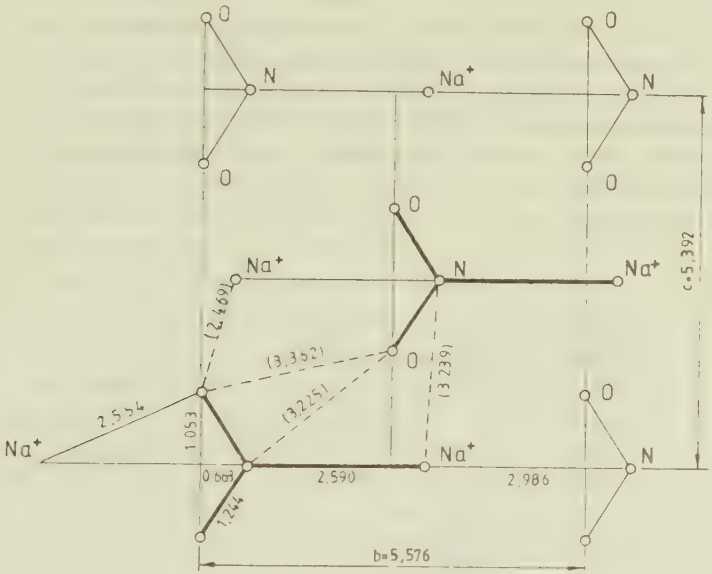

Abb. II.3 (100)-Projektion der Elementarzelle von $NaNO_2$ bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Abstände sind räumlich zum Molekül an innenzentrierter Position zu sehen. Alle Angaben in Å.

Obwohl die Bindung in $NaNO_2$ aufgrund der positiven Na^+-Ionen und der negativen NO_2^--Ionen einen stark ionischen Charakter besitzt, weisen die optischen Spektren darauf hin, daß man $NaNO_2$ zu einem gewissen Grad den Molekülkristallen zuordnen kann. Der Schmelzpunkt von T = 277 °C ist im Vergleich zu einigen typischen Ionenkristallen relativ niedrig.

Im Jahre 1957 entdeckten unabhängig voneinander eine russische und eine japanische Gruppe /20,21/, daß $NaNO_2$ bei Raumtemperatur aufgrund der geordneten permanenten NO_2^--Dipole ferroelektrisch ist. Oberhalb der Curie-Temperatur von $T_c \approx 163°C$ ist die Kopplung der Nitritionen untereinander nicht mehr groß genug, und durchschnittlich jedes zweite Ion nimmt die andere der beiden möglichen, gleich wahrscheinlichen Lagen ein (Abb. II.4). $NaNO_2$ wird paraelektrisch mit einer ungeordneten zentrosymmetrischen Struktur /22/.

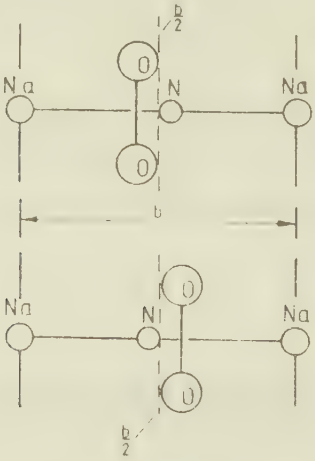

Abb. II.4 Mögliche Einbaulagen des NO_2^--Ions mit entgegengesetzter Polarisation.

Durch die zusätzliche Spiegelebene senkrecht zu b erhöht sich die Symmetrie des Gitters von C_{2v}^{20} (Im2m) auf D_{2h}^{25} (Immm) /23/.

Zwischen der ferroelektrischen Tieftemperaturphase und der paraelektrischen Hochtemperaturphase existiert eine antiferroelektrische Phase, in der die dielektrische Polarisation der NO_2^--Ionen sinusförmig entlang der a-Achse mit einer Periodizität von etwa 8a moduliert ist /24-26/.

Ein weiterer Phasenübergang bei 178 K (-95°C), der sich im Temperaturverhalten der dielektrischen Konstanten und der thermischen Ausdehnung zeigt /27/, scheint die C_{2v}-Symmetrie nicht zu ändern, da im Raman-Spektrum keine Unterschiede zwischen tiefen Temperaturen (77 K) und Raumtemperatur beobachtet werden /28/. Die Phasenumwandlung entspricht dem schon von Bridgman /29/ und Rapoport /30/ beobachteten Übergang III-IV zu einer Hochdruckphase, die bei Raumtemperatur oberhalb 8 kbar existiert.

Seit der Entdeckung der Ferroelektrizität von $NaNO_2$ wurden an dem zur Umordnungsgruppe (ähnlich KH_2PO_4) zu zählenden Kristall zahlreiche Untersuchungen gemacht, zumal $NaNO_2$ eine einfache Struktur besitzt und die Phasenübergangstemperatur leicht erreicht werden kann. Leider wurden die Messungen im Hinblick auf das Verständnis des ferroelektrischen Phasenübergangs hauptsächlich auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt beschränkt, so daß nur wenige Daten bei tiefen Temperaturen vorhanden sind.

Die thermische Ausdehnung von $NaNO_2$ /15,16,27,31-33/. zeichnet sich durch hohe Anisotropie und starke Temperaturabhängigkeit aus (Abb. II.5), die auf eine zunehmende thermische Aktivierung der Rotationsfreiheit des NO_2^--Ions hindeutet. Der ferroelektrische Phasenübergang wird von

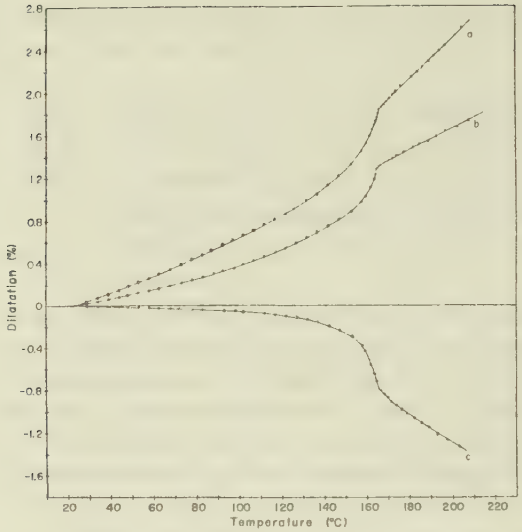

Abb. II.5 Relative thermische Ausdehnung von $NaNO_2$, bezogen auf T = 20°C. Entnommen aus Ref. /32/ (dilatometrische Messung).

einer abrupten Änderung der Zelldimensionen begleitet. Während die thermische Ausdehnung in den Richtungen [100] und [010] bemerkenswert groß ist, zeigt sie in Richtung [001] anomales Verhalten, d.h. die Gitterkonstante C (parallel zur Verbindungslinie O-O) nimmt mit steigender Temperatur ab (Tab. II.1). Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten in der Umgebung des Phasenübergangs.

Tabelle II.1 Gemittelte lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten (Angaben in $10^{-6} K^{-1}$). Spalte 1 aus Ref. /27/, Spalten 2 und 3 berechnet aus Ref. /15/

	von −180°C bis + 20°C	von + 20°C bis +150°C	von +150°C bis +200°C
α_{11}	59	154	315
α_{22}	32	84	197
α_{33}	5	−18	−128

Diese Anomalie äußert sich in der Abnahme des Winkels ∢(ONO) von 115,6° bei Raumtemperatur /17/ auf 113,2° bei 225°C /16/ bei gleichzeitiger Abnahme des Bindungsabstandes N-O. Unterhalb Raumtemperatur ist die thermische Ausdehnung normal und zeigt ein nahezu lineares Verhalten /27/.

Neben der thermischen Ausdehnung kommt die Anisotropie des molekularen Aufbaus von $NaNO_2$ unter anderem auch in den elastischen Konstanten /35,36/ und in den Brechungsindizes /38/ zum Ausdruck (Tab. II.2).

Tabelle II.2 Elastische Konstanten, Absorptionskoeffizienten /36/, Brechungsindizes /37/ von $NaNO_2$ und elektronische Polarisierbarkeit des NO_2^--Ions /37/. Angaben bei Raumtemperatur.

Elastische Konstanten (10^{10} dyn/cm^2)	Absorption (dB/cm)	Brechungsindizes	elektronische Polarisierbarkeit (Å^3)
C_{11} = 30,05	S_{11} = 3,85	n_a = 1,3455	α_2^a = 2,240
C_{22} = 54,79	S_{22} = 2,04	n_b = 1,4125	α_2^b = 2,716
C_{33} = 62,37	S_{33} = 1,72	n_c = 1,6547	α_2^c = 4,610

Die elastischen Konstanten und die Absorption akustischer Longitudinalwellen deuten auf eine schwache Kopplung in Richtung [100] hin. Der ferroelektrische Phasenübergang beeinflußt nur C_{22}, also Longitudinalwellen in Richtung der polaren Achse des Kristalls, während man scharfe Maxima bei den Absorptionskoeffizienten α_{11} und α_{22} beobachtet, was insgesamt auf eine Rotation der NO_2^--Ionen um die c-Achse hinweisen könnte. Die enorm große optische Anisotropie rührt hauptsächlich von der elektronischen Polarisierbarkeit des Nitrit-Ions her, während die Dipol-Wechselwirkung kaum eine Rolle spielt /37/.

Zum Verständnis der Bewegungsfreiheit des NO_2^--Ions bei tiefen Temperaturen sollte der Mechanismus, der zum Umklappen der Ionen beim Übergang in die paraelektrische Phase führt, Aufschluß geben. Die Polarisationsumkehr kann prinzipiell durch eine Rotation des Nitrit-Ions um die a-Achse oder um die c-Achse zustandekommen. Eine weitere Möglichkeit, das Tunneln des Stickstoff-Atoms durch die Potentialbarriere zwischen den beiden Gleichgewichtslagen (Abb. II.4) kann ausgeschlossen werden, da die kovalente Bindung von NO_2^- ausgesprochen stabil ist und außerdem kein Hinweis auf eine Aufspaltung der ν_2-Schwingungsmode im Infrarot-Spektrum /38/ zu erkennen ist. Die Trägheitsmomente des Moleküls bezüglich einer Rotation um Achsen parallel zu a,b und c verhalten sich wie $\theta_a : \theta_b : \theta_c \approx 4 : 3{,}5 : 1$, so daß eine thermische Anregung der a-Rotation quantenmechanisch am wahrscheinlichsten scheint. In der Tat wurden aus temperaturabhängigen Infrarot-Absorptionsmessungen /38/ und aus Raman-Messungen /39-41/ Hinweise auf eine Torsionsschwingung des Nitrit-Ions um die a-Achse gefunden. Andererseits zeigen röntgentopographische Untersuchungen an $NaNO_2$-Einkristallen /42/, deren Polarisation gebietsweise durch ein elektrisches Feld umgekehrt wurde, daß die NO_2^--Ionen in den Randbezirken zum umgepolten Gebiet eine um die c-Achse gedrehte Orientierung einnehmen. Hierbei existieren sogar metastabile Lagen mit Drehwinkeln von 50° bzw. 130°, wobei die Achse des Nitrit-Ions in etwa auf das nächste Na^+-Ion in der ab-Ebene gerichtet ist. Die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld muß zwar nicht unbedingt mit der thermisch angeregten Bewegung übereinstimmen, läßt aber doch die Vermutung zu, daß auch für den Phasenübergang der Prozeß einer Drehbewegung um die c-Achse eine Rolle spielt.

Ein weiteres Indiz hierfür liefern Neutronenstreuexperimente von Kay /16,17/ und Shibuya /43,44/, die allerdings eine Beteiligung der anderen möglichen Rotationen nicht ausschließen und zum Schluß kommen, daß der Mechanismus beim Phasenübergang durch eine komplizierte 3-dimensionale Bewegung zu beschreiben sei, wobei allerdings die c-Rotation dominant ist.

Barnoski und Ballantyne /45/ untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität von $NaNO_2$-Kristallen im Frequenzbereich aller 8 infrarot-aktiven optischen Normalmoden. Sie fanden, daß der Umordnungsmechanismus durch eine Drehbewegung um eine zu c parallele Achse auftritt, da die entsprechende, parallel zur a-Achse aktive B_1-Rotationsschwingungs-Mode am stärksten durch den Phasenübergang beeinflußt wird. Die Ergebnisse dieser Infrarot-Messungen, sowie die von Raman-Messungen an allen 9 Raman-aktiven Moden bei Raumtemperatur und T = 77 K /46/ stehen im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen der bereits zitierten ähnlichen Arbeiten /38-41/, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß eine Interpretation der Messungen nur durch ein komplettes Studium aller Moden möglich ist, wozu eine polarisierte Laserquelle nötig ist, wie sie von Barnoski /46/ benutzt wurde.

Ein Blick auf die interatomaren Abstände im $NaNO_2$ unter Berücksichtigung der Ionenradien macht deutlich, daß die Bewegungsfreiheit des Nitrit-Ions, das von 6 Na^+-Ionen umgeben ist, räumlich stark eingeschränkt ist und ein Umklappprozeß nur um die c-Achse möglich scheint. Die dabei zurückgelegten Wege der einzelnen Atome sind sehr groß verglichen mit den relativ kleinen Amplituden der Normal-Moden. Dementsprechend sind die ferroelektrischen Fluktuationen in der paraelektrischen Phase relativ langsam (Lebensdauer größer als $0{,}6 \cdot 10^{-9}$s) /47,48/.

Eine befriedigende Beschreibung der Bewegungsabläufe liefert ein mikroskopisches Modell von Michel /49/, das umfassend sowohl das order-disorder Verhalten der Ionen als auch die Translations- und Rotations-Normalmoden berücksichtigt. Die Umorientierungen in der paraelektrischen Phase kommen demnach durch Rotation um eine zu c parallele Achse zustande, wobei das Rotationszentrum nicht mit dem Schwerpunkt des Nitrit-Ions übereinstimmt, sondern um 0,26 Å näher am Stickstoffatom liegt. Diese Annahme ermöglicht die Äquivalenz der beiden gegensätzlichen Orientierungen des Nitrit-Ions. Das Modell findet auch eine Erklärung für das Fehlen jeglicher akustischer und optischer "soft"-Moden /47/, d.h. daß keine der Normalmoden eine dermaßen große Temperaturabhängigkeit zeigt, daß deren Frequenz gegen Null geht in der Nähe des Phasenübergangs. Dieses Verhalten unterscheidet $NaNO_2$ von den Ferroelektrika der Verschiebungsgruppe, wie z.B. den Perowskiten.

Die Unordnung der Nitrit-Ionen und damit deren Beweglichkeit bleibt bis weit unterhalb der Curie-Temperatur bestehen. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation /50/ zeigt zwar eine Konstanz bis 140°C mit $P_s \approx 8{,}6\ \mu C/cm^2$ /19/, jedoch kann die spontane Polarisation in $NaNO_2$ nur als Maß für die Ordnung des Na^+-Untergitters angesehen werden, da der Hauptbeitrag zu P_s nicht vom Dipolmoment des Nitrit-Ions($p(NO_2^-) = 0{,}21$ Debye /51/) gebildet wird, sondern von dem größeren Dipolmoment, das durch die asymmetrische Position der Na^+-Ionen zustande kommt. Demnach ändern sich die Gleichgewichtslagen der Na^+-Ionen kaum unterhalb 140°C.

Die mit der Temperatur zunehmende Drehbewegung der NO_2^--Ionen kommt vielmehr im Verhalten der optischen nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ zum Ausdruck /52/, die sich im allgemeinen bei Ferroelektrika proportional zu P_s verhält.

Da $\chi^{(2)}$ bereits bei Raumtemperatur eine stark abnehmende Tendenz besitzt, kann man annehmen, daß die Nitrit-Ionen bereits bei tiefen Temperaturen Drehbewegungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen, die man als Librationsschwingungen bezeichnen kann. Das zunehmende Aufweichen des Gitters durch Verschiebung der Na^+-Ionen in symmetrischere Positionen ermöglicht dann beim Phasenübergang die Überwindung der schwächer werdenden Potentialbarriere, so daß es zu einer statistischen Gleichverteilung der beiden Orientierungen des NO_2^--Ions in der paraelektrischen Phase kommt.

2. Das optische Spektrum von $NaNO_2$

a) Elektronische Übergänge des NO_2^--Ions

Das NO_2^--Ion besitzt 24 Elektronen, von denen 6 Elektronen die 1s-Orbitale der 3 Atome besetzen. Für den elektronischen Grundzustand erhält man unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips durch sukzessive Verteilung der restlichen 18 Elektronen auf die Molekülorbitale mit den möglichen Symmetriespezies folgende Elektronenkonfiguration:

$$(1a_1)^2(1b_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(2b_1)^2(2b_2)^2(1a_2)^2(4a_1)^2(3b_1)^0$$

Der Grundzustand des NO_2^--Ions ist mit seinen völlig gepaarten Spins ein totalsymmetrischer $^1A_1$-Singulett-Zustand. Die energetisch niedrigsten Anregungszustände sind ein $^3B_1$-Triplett-Zustand und ein $^1B_1$-Singulett-Zustand. Über die energetische Reihenfolge der weiteren angeregten Singulett- und Triplett-Zustände herrscht Unstimmigkeit bei verschiedenen Autoren /53/.

Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln sind Dipol-Übergänge nur innerhalb des Singulett-Systems oder innerhalb des Triplett-Systems erlaubt. Die Emission von Lichtquanten beim Übergang in den Grundzustand $^1A_1$ nach erfolgter Anregung wird mit Fluoreszenz bezeichnet. Die eigentlich wegen des Multiziplitätswechsels verbotenen Übergänge können dennoch, wenn auch mit einer wesentlich geringeren Quantenausbeute, beobachtet werden. Man bezeichnet diese Emission wegen der mit den geringeren Übergangswahrscheinlichkeiten verbundenen größeren Lebensdauer als Phosphoreszenz. Das Intersystem-Crossing zwischen Singulett- und Triplett-System wird durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Sie ist umso größer, je schwerer die beteiligten Atome sind. So beobachtet man z.B. bei $AgNO_2$ /54-56/ und $AgNa(NO_2)_2$ /57,58/

oder bei $NaNO_2$-Kristallen, die mit Ag^+, Tl^+ oder Pb^{2+} dotiert wurden /54, 59-62/, eine Zunahme der Quantenausbeute in der Phosphoreszenz gegenüber $NaNO_2$, die auf die Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung durch die Anwesenheit schwerer Ionen zurückzuführen ist.

In $NaNO_2$ liegen die energetischen Abstände (Abb. II.6) zwischen dem Grundzustand und den energetisch niedrigsten angeregten Zuständen bei $\Delta E = 25977\ cm^{-1}$ /63/ (Fluoreszenz) und bei $\Delta E = 18959\ cm^{-1}$ /64/ (Phosphoreszenz).

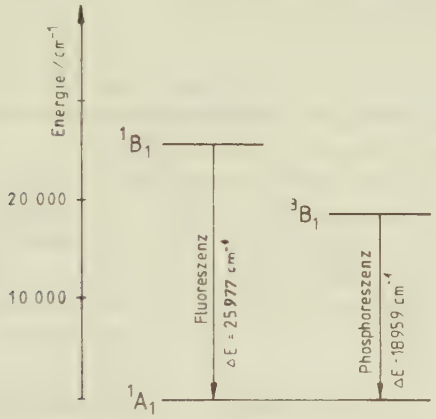

Abb. II.6 Vereinfachtes elektronisches Energieniveauschema von $NaNO_2$.

Während die im blauen Spektralbereich liegende Fluoreszenzstrahlung von $NaNO_2$ schon 1934 /65/ beobachtet wurde, gelang es wohl wegen der um 2 Größenordnungen geringeren Intensität erst 1967 /54/, die gelbe Phosphoreszenzstrahlung nachzuweisen. Hochstrasser und Marchetti /64/ lieferten schließlich als erste eine Analyse der Phosphoreszenz von $NaNO_2$.

b) Vibrationen des NO_2^--Ions und Gitterschwingungen

Wie jedes 3-atomige Molekül besitzt das NO_2^--Ion 3 Freiheitsgrade der Vibration, die sich durch 3 zueinander orthogonale Normalschwingungen beschreiben lassen (Abb. II.7). Eine quantenmechanische Betrachtung der Schwingungen in einem in O. Näherung anzunehmenden harmonischen Potential führt für jede der 3 Normalschwingungen zu diskreten, äquidistanten Zuständen:

$$E^n_{vibr} = \hbar\omega(n+\tfrac{1}{2})$$

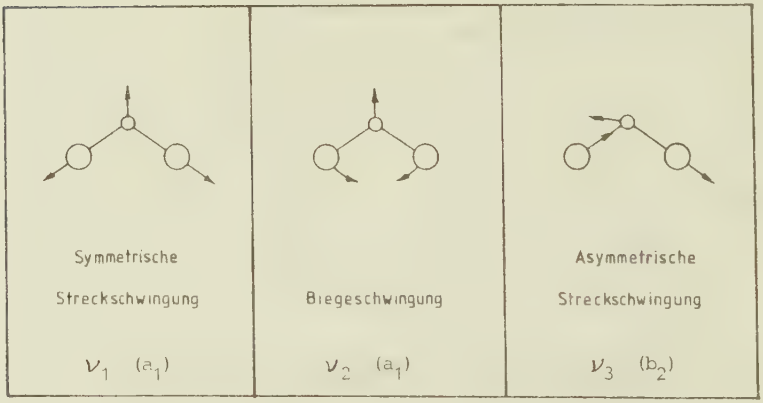

Abb. II.7 Die Normalschwingungen des NO_2^--Ions.

Eine Kopplung der Molekülschwingungen an die elektronischen Übergänge führt im optischen Spektrum von $NaNO_2$ sowohl in der Absorption als auch in der Emission bei tiefen Temperaturen zu Serien von äquidistanten Linien.

Aus der Absorption erhält man die energetischen Abstände der vibronischen Niveaus im angeregten Zustand

$$\nu_{n_1',n_2',n_3'} = \nu_{oo} + n_1'\nu_1 + n_2'\nu_2 + n_3'\nu_3$$

und aus der Emission die vibronischen Abstände des Grundzustandes

$$\nu_{n_1,n_2,n_3} = \nu_{oo} - n_1\nu_1 - n_2\nu_2 - n_3\nu_3$$

mit ν_{oo} = Energie des rein elektronischen Übergangs und $n_1,n_2,n_3,n_1',n_2',n_3'$ = positive ganze Zahlen.

Die Biegeschwingung (ν_2) bildet bei $NaNO_2$ eine weitreichende Serie, während die symmetrische Streckschwingung (ν_1) nur als Kombinationsschwingung ($n\nu_2 + \nu_1$) auftritt (Abb. II.8 und II.9). Die asymmetrische Streckschwingung (ν_3) ist für den Übergang $^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_1$ verboten. Sie ist lediglich in der Triplett-Absorption (ebenfalls als Kombinationsschwingung mit ν_2) schwach zu erkennen /6,64,66/. In Tabelle II.3 sind die Frequenzen der Schwingungsmoden, die aus optischen Spektren, sowie Infrarot- und Ramanspektren gefunden wurden, zusammengestellt.

Tabelle II.3 Frequenzen der Schwingungsmoden in den niederenergetischen elektronischen Zuständen von $NaNO_2$

	$^1A_1$	$^1B_1$	$^3B_1$
ν_1/cm^{-1}	1325 /6/	1020 /67/	1124 /6/
ν_2/cm^{-1}	829 /6/	630 /67/	644 /6/
ν_3/cm^{-1}	1235 /68/		1170 /6/

Bemerkenswert erscheint, daß die Frequenzen der Normalschwingungen im Grundzustand nur wenig von den Eigenfrequenzen abweichen, die für NO_2^- in wässriger Lösung gefunden wurden /69/ (Tab. II.4). Dies läßt den Schluß zu, daß das NO_2^--Ion

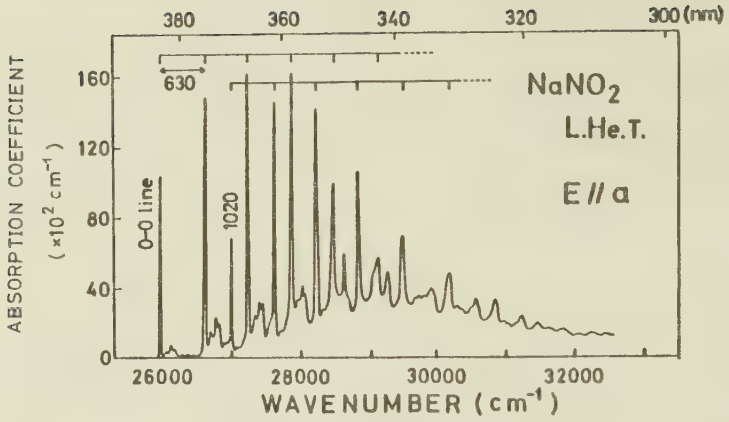

Abb. II.8 Singulett-Absorptionsspektrum von $NaNO_2$ bei T = 4,2 K
(entnommen aus Ref. /67/)

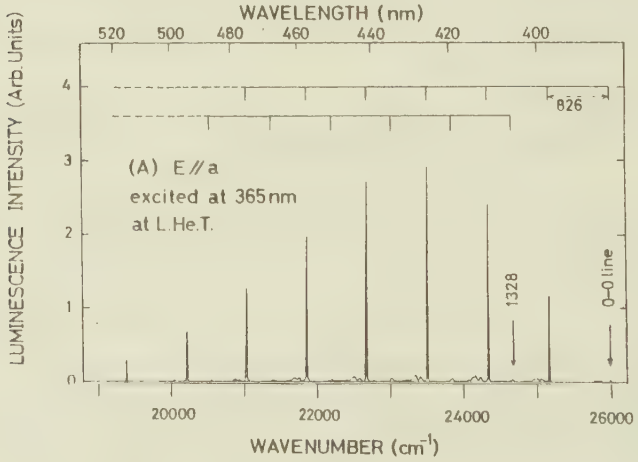

Abb. II.9 Singulett-Emissionsspektrum (Fluoreszenzspektrum)
von $NaNO_2$ bei T = 4,2 K
(entnommen aus Ref. /5/)

in $NaNO_2$ eine ähnliche Geometrie wie das freie NO_2^--Ion besitzt und ungehindert schwingen kann. Auch in Alkalihalogenide quasi-frei eingebaute NO_2^--Ionen weisen ähnliche Frequenzen auf /70/ (Tab. II.4).

Tabelle II.4 Eigenfrequenzen des Nitrit-Ions in H_2O /69/ in $NaNO_2$ /6,67,68/ und in KCl, KBr, KJ und NaBr /70/.

Zustand	ν/cm^{-1}	H_2O	$NaNO_2$	KCl	KBr	KJ	NaBr
$^1A_1$	ν_1	1331	1325	1327	1317	1314	1327
	ν_2	813	829	806	800	806	828
	ν_3	1240	1235	1286	1274	1253	1283
$^1B_1$	ν_1		1020	1024	1011	997	1020
	ν_2		630	599	595	604	636

Aus der Abnahme der Frequenzen in den angeregten Zuständen gegenüber dem Grundzustand und aus der Intensitätsverteilung der vibronischen Linien lassen sich Berechnungen bzgl. der Geometrie des NO_2^--Ions im $^1B_1$- und $^3B_1$-Zustand durchführen /59/. In beiden angeregten Zuständen vergrößert sich der Winkel $\measuredangle$ONO (um 9,6° ± 0,4° für $^1B_1$ und um 8,7° ± 0,4° für $^3B_1$). Die Bindungslänge $\overline{NO}$ ändert sich in beiden Fällen um etwa 0,05 Å.

Die Aufweitung des Bindungswinkels im angeregten Zustand läßt sich aus der unterschiedlichen Elektronenverteilung des $3b_1$-Orbitals gegenüber dem $4a_1$-Orbital verstehen: Das $4a_1$-Molekülorbital des NO_2^--Ions hat eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Bereich zwischen dem Stickstoff- und den Sauerstoff-Atomen. Durch den Übergang zum antibindenden $3b_1$-Orbital steigt die negative Ladung am Ort der Sauerstoff-Atome, so daß die höhere elektronische Repulsion zu einer Vergrößerung des Bindungswinkels führt.

Ebenso sollte die erhöhte Elektronegativität der Sauerstoff-Atome gegenüber dem Stickstoff-Atom zu einer Erhöhung des Dipolmoments im angeregten Zustand führen /63/.

Neben den 3 Freiheitsgraden bzgl. der Vibration, die das NO_2^--Ion sowohl als freies Molekül als auch beim Einbau in einen Kristallverband besitzt, treten im kristallinen Festkörper zusätzlich noch Gitterschwingungen auf. Eine gruppentheoretische Betrachtung des $NaNO_2$-Kristalls in seiner ferroelektrischen Phase (Punktgruppe m2m, 4 Atome pro primitiver Elementarzelle) führt neben 3 akustischen Moden auf 9 mögliche optische Schwingungsmoden, wovon 3 den bereits beschriebenen inneren Schwingungen des NO_2^--Ions zuzurechnen sind. Die restlichen 6 optischen Moden beschreiben die äußeren Gitterschwingungen (Phononen), in denen sich das NO_2^--Ion als starres Molekül und das Na^+-Ion relativ zueinander bewegen. Sie lassen sich wiederum durch Einführung von Normalkoordinaten als zueinander orthogonale Normalschwingungen beschreiben und bestehen aus Translations- und Librationsschwingungen (Abb. II.10). Im Vergleich zu den inneren Schwingungen des NO_2^--Ions sind sie etwa 1 Größenordnung niederenergetischer. Alle 9 optischen Normalschwingungen sind Raman-aktiv und bis auf die A_2-Librationsschwingung, bei der das Dipolmoment keine Änderung erfährt, auch Infrarot-aktiv. Die Frequenzen wurden durch Infrarot-Absorptions- und Reflexionsspektren /45,68,72/, Raman-Spektren /39,40,46,73/ und kohärente ineleastische Neutronenstreuung /47/ bestimmt und sind nach einer Zusammenstellung von Singh /71/ in Tab. II.5 mit den zugehörigen Symmetrien und Aktivitäten aufgelistet.

Bei optisch induzierten Übergängen können Exzitonen und Phononen simultan erzeugt werden durch Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononenmoden während des Übergangs. Bei tiefen Temperaturen, wo praktisch keine thermisch angeregten

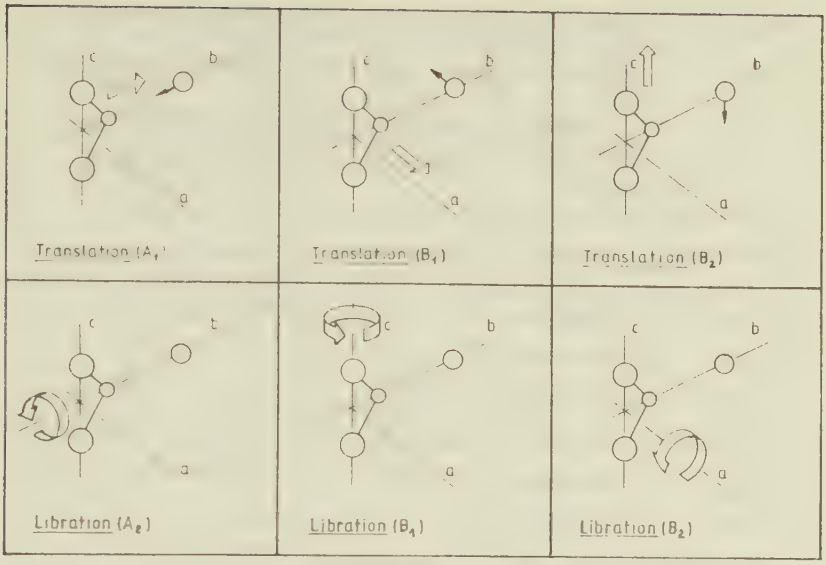

Abb. II.10 Translations- und Librations-Normalschwingungen von $NaNO_2$ in der ferroelektrischen Phase.
Die Pfeile ⇨ beschreiben die Bewegung des NO_2^--Ions als starres Molekül.

Phononen im Kristall existieren, führt die gleichzeitige Erzeugung von Phononen beim Übergang vom Grundzustand in die vibronischen Niveaus des elektronisch angeregten Zustandes im Absorptionsspektrum zu Phononenseitenbanden, die auf der höherenergetischen Seite der rein vibronischen Linien (Nullphononenlinien) liegen. Die Energie ist durch

$$E = \mathcal{E}(q) + \hbar\omega(q')$$

gegeben, wobei $\mathcal{E}(q)$ und $\hbar\omega(q')$ die Energien des Phonons und des Vibrons mit den Momenten q und q' bedeuten. Für optische Übergänge sollten q und q' gleich Null sein.

Tabelle II.5 Frequenzen der niederenergetischen optischen Schwingungsmoden bei Raumtemperatur. Angaben nach Singh, Singh /71/.

Charakterisierung des Symmetrietyps der Normalschwingungen durch

A: invariant bei Drehung um die Dipol-Achse (b-Achse)
B: antisymmetrisch bei Drehung um die b-Achse
Index 1 bzw. 2: symmetrisch bzw. antisymmetrisch zur ab-Ebene

Symmetrie	Modentyp	Aktivität	Frequenz/cm^{-1} bei T = 20°C
A_1	Translation	E ∥ b	194
A_2	Libration	—	120
B_2	Translation	E ∥ c	149
B_2	Libration	E ∥ c	190
B_1	Translation	E ∥ a	142
B_1	Libration	E ∥ a	227

Das Profil der Phononenseitenbanden im optischen Spektrum ist von der Phononenzustandsdichte geprägt. Durch eine Kopplung zwischen Phononen und Molekülschwingungen kann ein Molekül unter Abgabe von Energie an die Gitterphononen strahlungslos in seinen vibronischen Grundzustand relaxieren. Da beim Übergang vom elektronisch angeregten Zustand in die einzelnen vibronischen Niveaus des Grundzustandes ein Teil der freiwerdenden Energie wiederum zur Phononenerzeugung verbraucht wird, tauchen die Phononenbegleiter im Emissionsspektrum auf der langwelligen Seite der vibronischen Linien auf.

Eine ausführliche polarisationsabhängige Untersuchung der Phononenseitenbanden in der Absorption und der Emission sowie deren Zuordnung zu den z.B. von Dolling /47/ durch Neutronenstreuung bestimmten Gittermoden wurde von Kato /4,5,66,67,74/ durchgeführt (Abb. II.11).

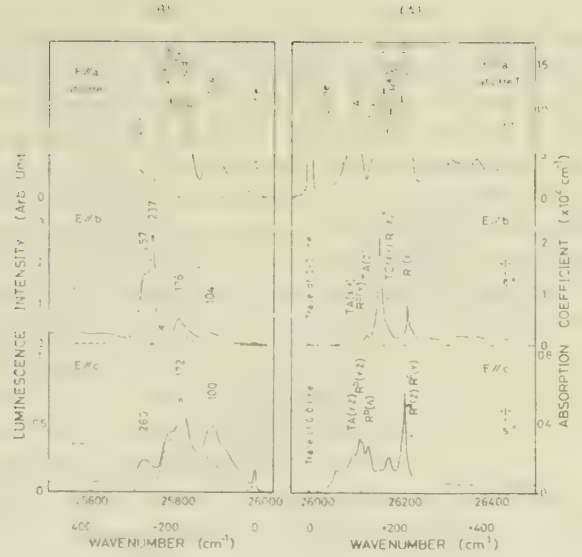

Abb. II.11 Gegenüberstellung der Phononenseitenbanden des (0.0)-Singulett-Übergangs in Absorption und Emission (entnommen aus Ref. /4/).

Das E // a - Spektrum zeigt erwartungsgemäß die größte Intensität, da das Übergangsdipolmoment für den Übergang $^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_1$ senkrecht zur Molekülebene des NO_2^--Ions steht (// a). Während für E // a das Absorptions- und das Emissionsspektrum spiegelbildlich identisch sind, weisen die Spektren der beiden anderen Polarisationsrichtungen erhebliche Unterschiede auf, die auf die Bildung eines gebundenen Exziton-Phonon-Zustandes /75-78/ unter Beteiligung der Librationsmode um die c-Achse zurückzuführen sind (Bindungsenergie etwa 64 cm^{-1}).

Die Prozesse, die bei optischen Absorptions- und Emissionsprozessen in Verbindung mit Normalschwingungen auftreten, lassen sich in übersichtlicher Form durch ein Konfigurationskoordinatenmodell darstellen.

Abb. II.12 zeigt ein solches Modell für das Beispiel der aktivsten ν_2-Biegeschwingung des NO_2^--Ions in den energetisch niedrigsten Niveaus. Die adiabatischen Potentiale für die

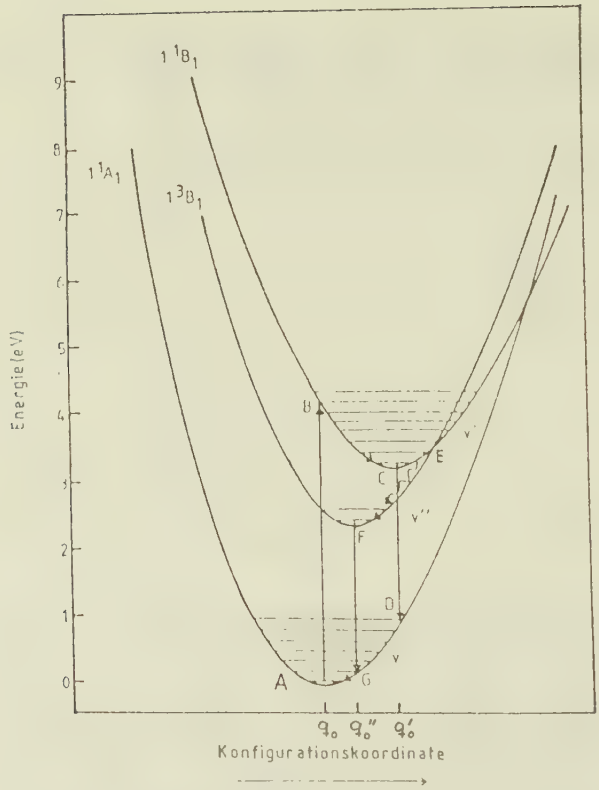

Abb. II.12 Schematische Darstellung des Konfigurationskoordinatenmodells für die ν_2-Biegeschwingung des NO_2^--Ions

Schwingungsmode im Grundzustand ($^1A_1$) und in den elektronisch angeregten Zuständen ($^1B_1$ und $^3B_1$), die näherungsweise parabelförmig sind, werden gegen die Normalkoordinate (Konfigurationskoordinate) der Schwingung eingezeichnet. Die Potentialminima liegen beim jeweiligen Gleichgewichtsabstand der Kerne. Die vertikale Verschiebung der Potentialkurven entspricht den elektronischen Anregungsenergien. Da bei elektronisch angeregten

Zuständen zunehmend bindende Orbitale frei werden und antibindende Orbitale besetzt werden, wird im allgemeinen der Gleichgewichtsabstand größer, und wegen der geringeren Differenz zur Dissoziationsenergie wird die Potentialform flacher. Weiterhin zeichnet man in die einzelnen Potentiale die verschiedenen vibronischen Niveaus der Schwingung ein, die näherungsweise äquidistant sind. Der Zusammenhang zwischen dem Potential und dem energetischen Abstand der vibronischen Niveaus ist in Abhängigkeit von der generalisierten Masse μ des schwingenden Moleküls näherungsweise gegeben durch

$$\text{Potential } V(\Delta q) = \frac{1}{2}\,\mu\omega^2\,(\Delta q)^2$$

$$\text{Energie der vibron. Niveaus } E_{vibr.} = (n + \tfrac{1}{2})\,\hbar\omega$$

mit Δq = Abstand zur Gleichgewichtslage

und ω = Eigenfrequenz der Schwingung.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip laufen elektronische Übergänge wesentlich schneller ab als die Molekülschwingungen, so daß man die Kernlagen des Moleküls während des elektronischen Übergangs als ruhend annehmen kann. Im Konfigurationskoordinatenmodell lassen sich demnach elektronische Übergänge durch einen senkrechten Pfeil beschreiben.

Absorbiert das sich zunächst im Grundzustand $|^1A_1, 0>$ befindliche System ein Photon geeigneter Energie, geht es unter Beibehaltung der Kernabstände über in den vibronisch angeregten Singulett-Zustand $|^1B_1, n'>$ (A→B). Von dort aus relaxiert es größenordnungsmäßig innerhalb von 10^{-12}s unter Energieabgabe an die Gitterphononen stufenweise strahlungslos in den vibronischen Grundzustand $|^1B_1, 0>$ und nimmt damit die Gleichgewichtslage (Nullpunktschwingung) im angeregten Zustand ein (B→C). Danach erfolgt der elektronische Rücksprung in die vibronischen Niveaus des Grundzustandes unter Emission eines Photons (C→D). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist hierbei (genauso wie bei der Absorption) durch den Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände bestimmt (Franck-Condon-Faktoren). Die unterschiedlichen Kern-Gleichgewichtslagen

in den elektronischen Zuständen führen bei $NaNO_2$ zu einem Intensitätsmaximum in der Emission beim Übergang $|0> \rightarrow |3>$ ((0.3)-Linie). Nach dem elektronischen Rücksprung relaxiert das System wiederum strahlungslos in den vibronischen Grundzustand.

Ebenfalls in Abb. II.12 angedeutet, ist die aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung mögliche Energieübertragung vom angeregten Singulett-Zustand in das Triplettsystem $|^1B_1, n'> \; |^3B_1, n''>$, das sogenannte Intersystem-Crossing (E). Nach Relaxation in $|^3B_1, 0''>$ erfolgt wie bei der Fluoreszenz der elektronische Rücksprung in die vibronischen Niveaus des Grundzustandes (F $\rightarrow$ G).

III. Experimentelles

1. Kristallzucht und Probenpräparation

Die Herstellung der reinen und dotierten $NaNO_2$-Kristalle erfolgte mit der Bridgman-Methode.

Da $NaNO_2$ hygroskopisch ist, wurde das gekaufte Material (Merck p.a. Nr. 6549) gemörsert und in einem Erlenmeyer-Kolben bei etwa 150°C unter ständigem Abpumpen mehrere Stunden lang getrocknet. Danach wurde das Kristallpulver unter Vakuum in eine Zuchtampulle aus Duranglas umgeschüttet. Nach Einleiten von trockenem Stickstoff (400 mbar) als Inertgas wurde die Ampulle schließlich zugeschmolzen und mit einem Haken versehen.

Die Zuchtampullen selbst hatten eine Länge von etwa 180 mm und einen Außendurchmesser von 17 mm. Die Form wurde so gewählt, daß bei der Zucht eine Auslese der spontan gebildeten Keime stattfinden und nach Möglichkeit ein Kristall mit einer einzigen Orientierung wachsen konnte. Hierzu verlief das untere Ende der Ampulle konisch verjüngend in ein mehrere mm langes dünnes Rohr aus (Innendurchmesser 2 mm), an das eine "Zwiebel" mit einer lang ausgezogenen Spitze angeschmolzen war (Abb. III.1). Die Zwiebelspitze soll das Entstehen nur weniger Keime ermöglichen, die in der Zwiebel selbst gleichberechtigt weiterwachsen können. Der Übergang in die Kapillare sorgt für eine Auswahl der verschiedenen Kristallite, und die Kapillare selbst nutzt die Eigenschaft aus, daß die Kristallwachstumsgeschwindigkeit richtungsabhängig ist, so daß nach einer weiteren Selektion nach Möglichkeit nur ein einziger Kristallit mit einer günstigen Orientierung im oberen Bereich der Ampulle weiterwächst.

Nach dem Füllen der Zuchtampullen wurde das Material in der Zwiebel und in der anschließenden Kapillare unter einem

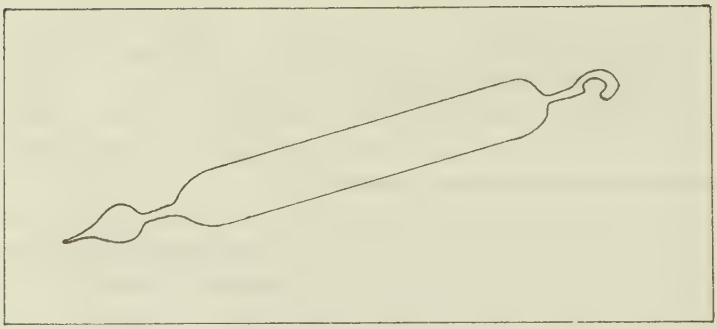

Abb. III.1 Form einer Zuchtampulle.

Bunsenbrenner unter Schütteln vorsichtig aufgeschmolzen zur Gewährleistung, daß sich keine Gasblase bei der Zucht hindernd auf das Kristallwachstum auswirkt oder gar die Säule in der Kapillare zum Abreißen bringt. Die so präparierten Zuchtampullen wurden in einen senkrecht gelagerten Bridgman-Ofen mit zwei Temperaturzonen gehängt. In der oberen Zone wurde das Kristallpulver zuerst vollständig aufgeschmolzen. Dann wurde die Ampulle von einem Synchron-Getriebemotor mit einer Absenkgeschwindigkeit von meistens 4 cm pro Tag oder darunter in die untere kältere Zone abgesenkt.

Die beiden Temperaturbereiche des Zuchtofens wurden so gewählt, daß im oberen Bereich die Temperatur ausreichte, das gesamte Kristallpulver in der Ampulle aufzuschmelzen, ohne daß eine Zersetzung des Materials auftreten konnte, die bei etwa 320°C einsetzt (Schmelzpunkt von $NaNO_2$: T_s = 273°C). Die Temperatur in der unteren Ofenhälfte wurde auf etwa 200°C gehalten, also oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur von T = 163°C. Eine Optimierung der gewählten Temperaturen innerhalb der durch Zersetzung und Phasenumwandlung vorgegebenen Grenzen erfolgte experimentell durch Betrachten der Phasengrenze, die durch den Temperaturgradienten an der Wachstumsfront und die Absenkgeschwindigkeit beeinflußt wird.

Die Temperaturregelung wurde getrennt für beide Zonen von einem PID-Doppelregler übernommen, der die kurzfristigen Temperaturschwankungen auf etwa $\pm$ 1°C begrenzte. Die Messung der Temperaturen erfolgte über Thermoelemente, die dicht an den Heizwicklungen des Ofens positioniert wurden, um die Istwert-Kontrolle möglichst empfindlich zu machen. Dies gewährleistete im Inneren des Ofens, bedingt durch die hohe Wärmekapazität, die durch eine gute Wärmeisolation erreicht wurde, eine noch bessere Konstanz der Temperaturen. Längerfristige Schwankungen, etwa durch Änderung der Raumtemperatur bedingt, wurden zwar nicht kompensiert; sie wirken sich jedoch kaum schädlich auf das Kristallwachstum aus, da sie nur langsame, geringfügige Schwankungen der Phasengrenze bewirken.

Die Dimensionierung der Bridgman-Öfen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, eine räumliche Temperaturkonstanz auf möglichst großer Länge in beiden Zonen zu erreichen (Ofen-Gesamtlänge etwa 50 cm). Der Innendurchmesser der Trägerrohre für die Heizwicklungen und der Durchmesser der Zuchtampullen wurden so aufeinander abgestimmt, daß ein möglichst geringer radialer Temperaturgradient bestand und die Zuchtampullen berührungsfrei abgesenkt werden konnten. Zur möglichst erschütterungsfreien Zucht wurden die Bridgman-Öfen an eine stabile Stahlkonstruktion montiert, die auf einer dicken Preßspanplatte und einigen Holzbalken gelagert wurde.

Der ferroelektrische Phasenübergang von $NaNO_2$ bei T = 163°C erfordert bei der Zucht nach Erhalten eines Kristalls in der paraelektrischen Phase noch eine vorsichtige thermische Weiterbehandlung, bevor die Ampulle dem Ofen entnommen werden kann. Bei zu raschem Abkühlen werden die Kristalle trübe oder zerfallen sogar in viele kleinere Kristalle wegen der recht abrupten Zelldimensionsänderung am Phasenübergang. So wurde die Temperatur in der unteren Zone langsam und gleichmäßig elektronisch heruntergeregelt mit Abkühlungsraten von maximal 1,5°C pro Stunde.

Die so erhaltenen Kristalle haben eine Länge von 60-70 mm und einen der Ampulle entsprechenden Durchmesser von 14-15 mm. Sie lassen sich abhängig von der zufällig erhaltenen Orientierung meist leicht aus der Ampulle lösen. Allerdings führen häufig, bedingt durch Haftung an der Ampullenwand, thermische Spannungen zum Auftreten von Spaltebenen, deren Parallelität jedoch eine Qualitätsaussage über die Kristalle zuläßt. Undotierte $NaNO_2$-Kristalle sind gelblich transparent und lassen sich einigermaßen gut spalten. Die Spaltebenen sind die (101)-Ebenen des Kristalls (beachte, daß entgegen der kristallographisch üblichen Nomenklatur die polare Achse in Richtung [010] gelegt wurde). Sie bilden untereinander Winkel von 113° bzw. 67°. Wie röntgentopographische Untersuchungen von Suzuki und Takagi /79/ zeigen, besteht ein aus der Schmelze gezogener $NaNO_2$-Kristall gewöhnlich aus einem Mosaik von geringfügig unterschiedlich orientierten Körnern, so daß die Spaltflächen nicht ideal glatt erscheinen. Dies ist wohl auf den Phasenübergang und insbesondere auch auf die anomale thermische Ausdehnung in Richtung [001] zurückzuführen.

Die Verwendung von 80- bis 150-fach zonengereinigtem Ausgangsmaterial erbrachte keine nennenswerten Verbesserungen der erhaltenen Kristalle. Durch die Zonenreinigung wird vor allem der Gehalt an NO_3^- stark verringert, der neben H_2O die Hauptverunreinigung in dem gekauften p.a.-Material darstellt und sich spektroskopisch durch zusätzliche Linien auswirkt. Dieser auf unterschiedliche Einbaukoeffizienten beruhende Renigungseffekt tritt in abgeschwächter Form auch bei der Bridgman-Zucht auf, wobei die NO_3^--Verunreinigung zum oberen Ende der Ampulle geschoben wird. Die mittleren Bereiche der Kristalle weisen eine für die meisten Zwecke hinreichend hohe Reinheit auf. Allerdings ist nach der Probenpräparation darauf zu achten, daß die Proben nicht zu lange mit Luft in Berührung kommen, da durch Oxydation der Nitrat-Gehalt ziemlich rasch wieder ansteigt.

Für die Herstellung dotierter Kristalle wurde das Dotierungsmaterial jeweils vorgetrocknet und dann in Konzentrationen

zwischen 0,05 Mol % und 3 Mol % dem getrockneten $NaNO_2$-Kristallpulver zugegeben. In der $NaNO_2$-Schmelze schwer lösliche Substanzen, wie z.B. Chloride und Oxide, wurden dadurch gelöst, daß die Zuchtampulle langsam im Bridgman-Ofen in die heiße Zone hochgezogen wurde und somit das oben aufgelegte Dotierungsmaterial ständig von neuer $NaNO_2$-Schmelze umgeben war.

Die Auswahl der Dotierungsmaterialien wurde nach Vorversuchen getroffen. Ziel war es, möglichst viele verschiedene Anionen und Kationen zu finden, die sich in den $NaNO_2$-Kristallverband einbauen lassen und eine Änderung im optischen Spektrum von $NaNO_2$ hervorrufen. Zur schnellen spektroskopischen Überprüfung wurden polykristalline Proben angefertigt durch Umschütten der dotierten Schmelze in verkürzte schmale Reagenzgläser, die direkt zur Messung verwendet werden konnten. Bei diesen Versuchen wurden gleichzeitig Erkenntnisse über die Kristallisation für die spätere Einkristallzucht gesammelt. $NaNO_2$ erwies sich einigen Substanzen gegenüber als äußerst reaktionsfreudig, wobei besondere Vorsicht gegenüber wasserstoffhaltigen Verbindungen geboten war. $NaNO_2$-Schmelzen mit Natriumformiat, Natriumazetat oder Natriumdihydrogencarbonat explodierten nach kurzer heftiger Gasentwicklung.

Insgesamt blieb die Suche nach NO_2^- ersetzenden Anionen, die eine in geringen Dotierungen meßbare spektrale Änderung bewirken, erfolglos. Insbesondere führte die Ersetzung des Stickstoffs durch Phosphor, Arsen oder Schwefel nicht zu den gewünschten Resultaten. Eine Ausnahme bildet NO_3^-. Hingegen führte die Substitution des Na^+-Ions durch andere Kationen zu verwertbaren Ergebnissen. Die Herstellung von dotierten $NaNO_2$-Einkristallen wurde hauptsächlich auf die Dotierungen Li^+, K^+, Rb^+ und Ag^+ beschränkt.

Die einfachste Dotierungsmöglichkeit wäre die Zugabe in Form von Nitriten. Leider sind nur 4 Nitrite, nämlich $NaNO_2$, $AgNO_2$, KNO_2 und $Ba(NO_2)_2$, käuflich. $LiNO_2$ wurde durch Fällung

von $BaSO_4$ aus $Ba(NO_2)_2$ und Li_2SO_4 hergestellt, nachdem durch thermische Zersetzung von $LiNO_3$ nur zum Teil $LiNO_2$ erhalten werden konnte. Rb^+-Ionen wurden in der Form von Rubidiumoxid zugefügt. Zur Dotierung mit Li^+ und K^+ wurden außer den Nitriten zahlreiche andere chemische Verbindungen benutzt, wie z.B. Chloride, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Chromate und Oxide.

Die dotierten Kristalle sind nur bei extrem niedrigen Dotierungskonzentrationen genauso klar wie die reinen $NaNO_2$-Kristalle. Ansonsten weisen sie je nach Art und Höhe der Dotierung unterschiedliche Trübungsgrade auf, wobei aber eine einkristalline Struktur, erkennbar an parallelen Spaltflächen, zum größten Teil erhalten werden konnte. In manchen Fällen wird das Gitter durch den Einbau fremder Ionen so stark gestört, daß es nur zu polykristallinem Wachstum kommt.

Die Präparation der zu Meßzwecken ausgewählten Kristalle erfolgte durch Spalten in 1-3 mm dicke Scheiben, die mit Hilfe von Teflonband weich in einen geeigneten Probenhalter eingespannt wurden.

2. Apparativer Aufbau

Zur Messung der Lumineszenzspektren wurde der in Abb. III.2 skizzierte experimentelle Aufbau verwendet. Als Anregungslichtquelle diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram HBO 200). Da zur Anregung des Nitrit-Ions vor allem die intensive Hg-Linie bei 365 nm geeignet ist, wurden der Infrarotanteil des Lampenspektrums und die Hg-Bande bei 692 nm durch eine verdünnte Kupfersulfatlösung (ca. 10 g/l) und der sichtbare Anteil durch ein UV-Filter (Schott UG 11) unterdrückt. Zur Einengung des Strahlengangs wurde eine Irisblende und zur Fokussierung des Anregungslichtes auf den Kristall eine Suprasil-Linse geeigneter Brennweite verwendet. Eine weitere Linse diente zur Abbildung des vom Kristall emittierten Lichtes (rechtwinkliger Strahlengang) auf den Eintrittsspalt des Monochromators, wobei störende Hg-Linien in zweiter Ordnung durch ein Kantenfilter (z.B. Schott GG 385) herausgefiltert werden konnten. Zur Wellenlängeneichung des Monochromators konnte zusätzlich das gegebenenfalls über Graufilter abgeschwächte Licht von geeigneten Eichlampen (Oriel) eingestrahlt werden.

Der Monochromator selbst, ein Gitter-Monochromator (Jobin-Yvon HR 1500 P) mit einer Brennweite von 1,5 m (6 m gesamter Strahlengang im Monochromator), besitzt mit dem zumeist benutzten Gitter (2400 Striche pro mm) bei 500 nm ein experimentell bestimmtes Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ von etwa 200.000. Der Antrieb des Gitters erfolgt über einen Schrittmotor bzw. über einen Synchronmotor für den Schnellgang. Um die hohe Auflösung des Monochromators nutzen zu können, wurde ein Encoder mit einer Auflösung von 0,0002 nm an der Antriebswelle des Schrittmotors angebracht. Die digitale Anzeige der Wellenlänge erfolgte über ein LED-Display.

Zur Detektierung des vom Monochromator selektierten Lichtes diente ein Photomultiplier (Hamamatsu R 955) in einem

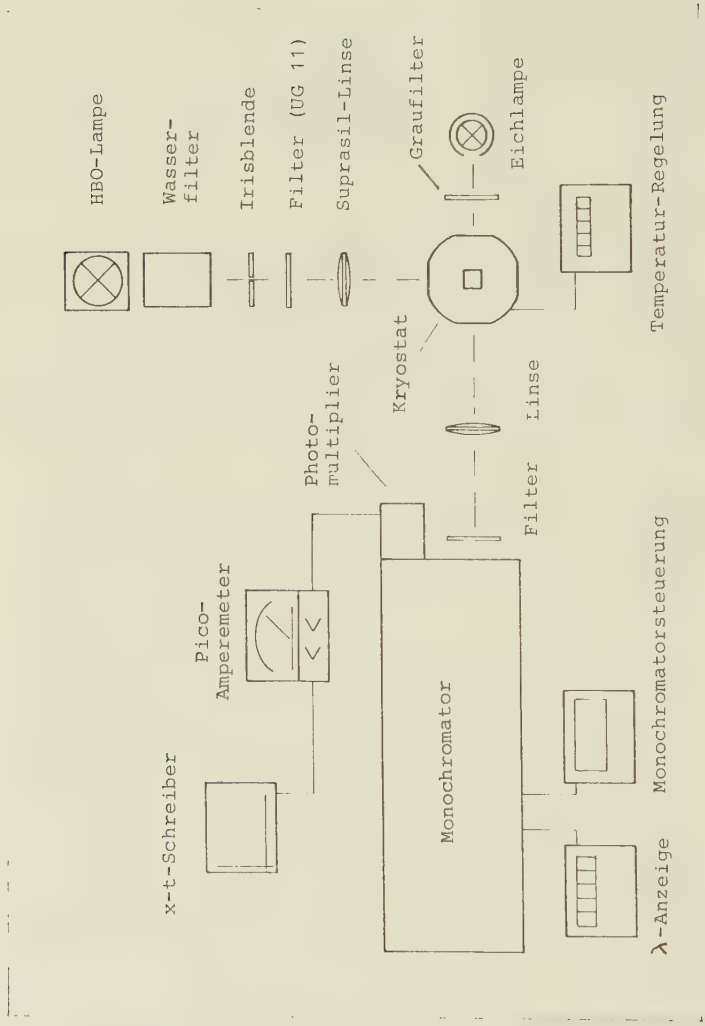

Abb. III.2 Apparativer Aufbau zur hochauflösenden Messung der Lumineszenzspektren bei tiefen Temperaturen

lichtdichten Gehäuse. Der Anodenstrom des Photomultipliers wurde mit einem Pico-Amperemeter (Keithley 414 s) gemessen, an dessen Proportionalausgang ein x-t-Schreiber angeschlossen wurde.

Zur Kühlung der Meßproben wurde ein Konti-Kryostat Cryo Vac IT Typ Spektro eingesetzt (Abb. III.3). Er verfügt über einen Heliumvorratstank mit einem Volumen von etwa 3,5 l und läßt sich sowohl als Bad-Kryostat als auch als Verdampfer-Kryostat benutzen. Zur Temperaturmessung im Probenraum sind ein Thermistor (für $300\ K > T > 70\ K$), ein Kohlewiderstand (für $T < 70\ K$) und eine He-Dampfdruckmeßzelle (für $T < 4{,}2\ K$) vorgesehen. Über eine Schleuse war ein Probenwechsel auch bei kaltem Kryostaten möglich.

Beim Betrieb als Bad-Kryostat mit Helium ($T = 4{,}2\ K$) befindet sich die Probe in flüssigem Helium, wodurch ein guter Wärmekontakt gegeben ist. Durch Abpumpen des Probenraums lassen sich tiefere Temperaturen erreichen, wobei die tiefste erreichbare Temperatur lediglich vom Saugvermögen der Pumpe und den Querschnitten der Zuleitungen abhängt. Bei $p = 5{,}2$ mbar und $T = 2{,}17\ K$ wird Helium suprafluid und besitzt eine extrem hohe Wärmeleitung. In diesem Zustand verschwinden die bis dahin störenden Gasblasen des siedenden Heliums.

Beim Betrieb als Verdampfer-Kryostat erfolgte die Kühlung der Probe durch vorbeiströmendes Helium-Gas. Durch Abstimmung eines den Einlaß von Helium in den Probenraum regulierenden Kaltventils auf ein fein justierbares Ventil auf der Absaugseite, ließ sich ein dynamisches Gleichgewicht erreichen, das einen konstanten Gasstrom gewährleistete, der durch eine regelbare Heizung am Wärmetauscher in weiten Bereichen auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte.

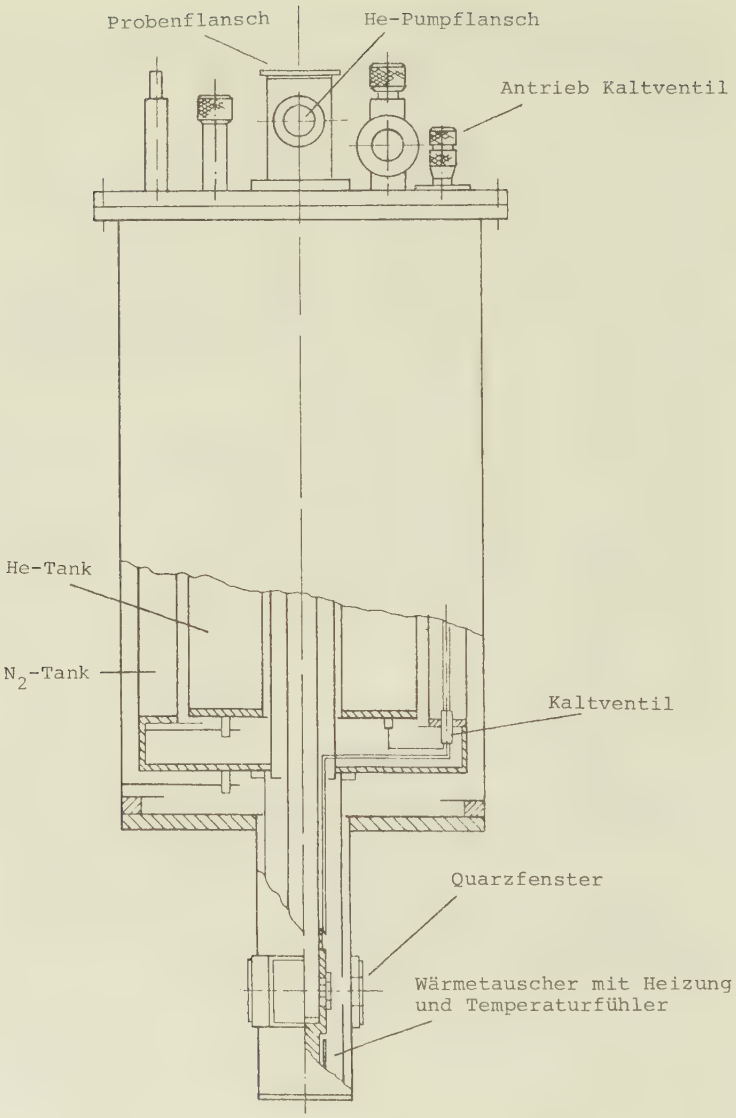

Abb. III.3 Zur Spektroskopie bei tiefen Temperaturen verwendeter Kryostat.

IV. Meßergebnisse

1. Fluoreszenz von reinem $NaNO_2$

a) Übersicht über das Fluoreszenzspektrum

Abb. IV.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum von reinem $NaNO_2$ bei T = 4,2 K im Bereich der vibronischen Linien (0.2) bis (0.5) der ν_2-Biegeschwingung des Nitrit-Ions. Für die Messung wurde ein Kristall aus zonengereinigtem $NaNO_2$ verwendet. Das Spektrum wurde überhöht aufgenommen, damit die intensitätsschwache Struktur der Emission zwischen den vibronischen Nullphononenlinien deutlich wird. Im Intensitätsverhältnis zwischen den Nullphononenlinien und den Phononenseitenbanden kommt die relativ schwache Kopplung der NO_2^--Ionen an die Gitterphononen zum Ausdruck. (Zum Vergleich: Die Höhe der intensivsten vibronischen Linie (0.3) ist um einen Faktor 3 größer als in der Abbildung gezeigt.) Die Lagen der Maxima in den Phononenseitenbanden stimmen mit den von Kato /5,67/ ermittelten Lagen überein. Die 3 kleinen und scharfen Linien auf der kurzwelligen Seite einer jeden Nullphononenlinie (bezeichnet mit α, β, γ) lassen sich der ν_2-Schwingung von isotopenbesetzten Nitrit-Ionen zuordnen /80-82/. Ihre Intensitäten entsprechen den natürlichen Isotopenhäufigkeiten für

$N^{14}O^{16}O^{18-}$ (α) : 0,408 %

$N^{15}O_2^{16-}$ (β) : 0,375 %

$N^{14}O^{16}O^{17-}$ (γ) : < 0,1 %

Aufgrund der größeren schwingenden Massen gegenüber den normalen Molekülen liegen die Schwingungsfrequenzen niedriger, und die adiabatischen Schwingungspotentiale sind flacher (größere Schwingungsamplituden). Die geringeren ν_2-Schwingungsfrequenzen der Isotopen-Moleküle

$\nu_2(\alpha) = 809\ cm^{-1}$

$\nu_2(\beta) = 823\ cm^{-1}$

$\nu_3(\gamma) = 817\ cm^{-1}$

verglichen mit der "normalen" Frequenz von 829 cm^{-1} führen mit wachsender Quantenzahl n zu einer zunehmenden Separation der Isotopenlinien von den vibronischen Hauptlinien. Eine Extrapolation der Isotopenlinien zu den wegen Eigenabsorption nicht beobachteten Linien bei (0.0) führt zu Verschiebungen des Ursprungs der einzelnen Serien gegenüber dem normalen Molekül um $\Delta\nu^i_{00}$ (α,β,γ) = 6 cm^{-1}, 8 cm^{-1} und 4 cm^{-1}, die sich in Absorptionsmessungen /81/ bestätigen. Da man annehmen kann, daß die Minima der adiabatischen Schwingungspotentiale für die

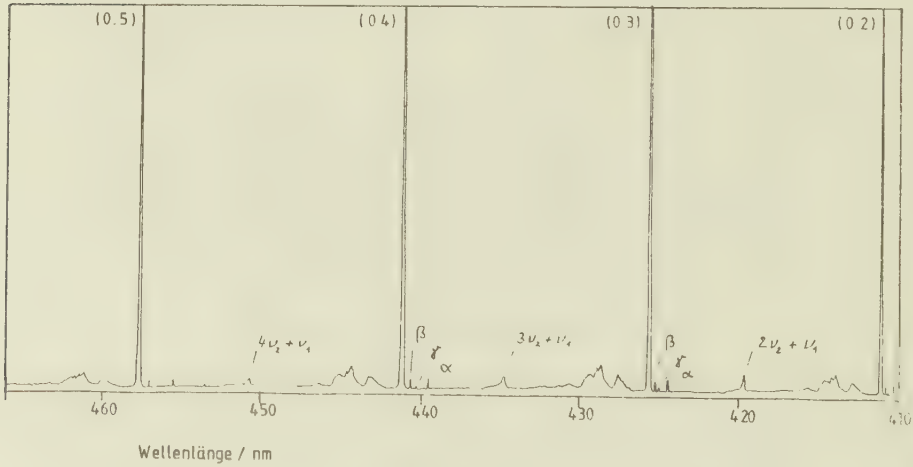

Abb. IV.1 Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum von reinem $NaNO_2$ bei T = 4,2 K.
Die Notation (0.n) bezeichnet die Übergänge vom vibronischen Grundzustand des angeregten Zustandes $^1B_1$ (n'=0) in die verschiedenen vibronischen Niveaus (n) des Grundzustandes $^1A_1$.
Weitere Erläuterungen im Text.

Isotopenmoleküle sich nicht ändern (Isotope wirken sich nur minimal auf die elektronischen Größen des Moleküls aus), liegt der Ursprung der Isotopenserien ν_{oo}^{i} energetisch höher wegen der unterschiedlichen Absenkung der Nullpunktschwingungs-Niveaus im angeregten Zustand und im Grundzustand.

Weiterhin lassen sich in Abb. IV.1 die Linien der Kombinationsschwingungen $n\nu_2 + \nu_1$ erkennen.

b) Lagen der Nullphononenlinien

Zur Ermittelung der Potentialform für die ν_2-Biegeschwingung des NO_2^--Ions im Grundzustand und insbesondere zur Untersuchung der Anharmonizität des Potentials wurden die Lagen der vibronischen Linien im Fluoreszenzspektrum möglichst genau bestimmt. Hierzu wurde jede einzelne Nullphononenlinie zusammen mit einer oder möglichst mehreren geeigneten Spektrallinien einer Kalibrierlampe aufgenommen, um die Eichung des Monochromators im jeweils interessierenden Wellenlängenbereich vorzunehmen.

Wie die hochaufgelöste Messung einer vibronischen Linie am Beispiel des Übergangs (0.2) zeigt (Abb. IV.2), besitzen die Linien zwar ein scharf ausgeprägtes Maximum, weisen aber insbesondere auf ihrer langwelligen Seite eine asymmetrische Verbreiterung auf. Daher war es zur Ermittlung der exakten Lagen der Maxima erforderlich, die Linien jeweils hochaufgelöst aufzunehmen und die damit verbundenen Intensitätsprobleme in Kauf zu nehmen.

Aus Tab. IV.1 sind die ermittelten Wellenlängen der vibronischen Übergänge zu entnehmen, die entsprechenden Vakuum-Wellenzahlen, sowie die Differenzen zwischen 2 benachbarten Übergängen, in denen die Anharmonizität des Potentials zum Ausdruck kommt.

Eine Ausgleichsrechnung mit den ersten 10 Werten der Serie ergibt folgenden Zusammenhang für die Vakuum-Wellenzahlen der

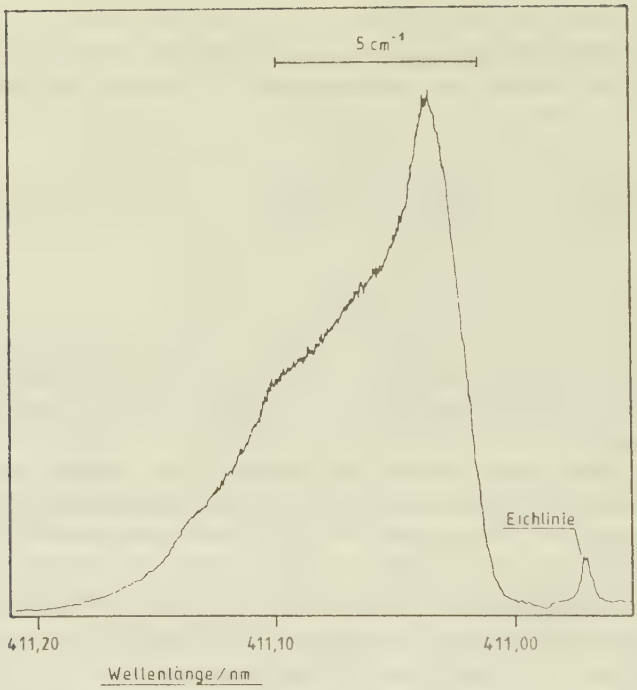

Abb. IV.2 Hochaufgelöste Messung einer vibronischen Linie von reinem $NaNO_2$ bei T = 4,2 K am Beispiel des Übergangs (0.2).

vibronischen Linien mit der Quantenzahl n:

$$\bar{\nu}/cm^{-1} = 25980{,}07 - 830{,}67\ n + 0{,}87\ n^2 \qquad (4.1)$$

wobei die Maximalabweichung der experimentellen Werte nur 0,20 cm^{-1} beträgt. Der Ursprung der Serie liegt um 2 cm^{-1} höher als der von L. Schmidt /9/ ermittelte Wert von 25978 cm^{-1}, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß der (0.0)-Übergang wegen der geringen Intensität (Eigenabsorption) nicht bezüglich seiner Asymmetrie aufgelöst werden kann.

Tabelle IV.1 Wellenlängen und Vakuum-Wellenzahlen* der vibronischen Übergänge (Fluoreszenz) von reinem $NaNO_2$; Differenzen zwischen zwei benachbarten Übergängen.
* korrigiert mit Brechnungsindex bei 20 °C

Übergang	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	Differenz zwischen 2 benachbarten Übergängen/cm^{-1}
0.0			
0.1	397,499 ± 0,001	25150,18 ± 0,06	
0.2	411,032 ± 0,001	24322,15 ± 0,06	828,03
0.3	425,484 ± 0,002	23496,03 ± 0,11	826,12
0.4	440,961 ± 0,002	22671,37 ± 0,10	824,66
0.5	457,569 ± 0,002	21848,51 ± 0,10	822,86
0.6	475,436 ± 0,002	21027,44 ± 0,09	821,07
0.7	494,719 ± 0,003	20207,86 ± 0,12	819,58
0.8	515,581 ± 0,003	19390,19 ± 0,11	817,67
0.9	538,223 ± 0,005	18574,49 ± 0,17	815,70
0.10	562,890 ± 0,005	17760,52 ± 0,16	813,97
0.11	589,860 ± 0,010	16948,47 ± 0,29	812,05

Aus den gewonnenen Daten läßt sich - zumindest näherungsweise - die Form des adiabatischen Schwingungspotentials bestimmen, das wegen der nicht zu vernachlässigenden Abweichung der Energieniveaus von einer äquidistanten Lage als nicht rein parabelförmig anzunehmen ist. Als gute Näherung an das tatsächliche Potential hat sich in der Praxis das Morse-Potential bewährt:

$$V(q-q_o) = D_e(1 - e^{-a(q-q_o)})^2 \qquad (4.2)$$

mit D_e = Dissoziationsenergie des Moleküls

q = Normalkoordinate, die im Falle der ν_2-Schwingung des NO_2^--Ions den Abstand der beiden Sauerstoff-Kerne bezeichnet

q_o = Ruhelage

a = Konstante, die die Steilheit des Potentials bestimmt.

Das Morse-Potential als Ansatz besitzt den Vorteil, daß die Schrödinger-Gleichung exakt lösbar ist. Man erhält als Energieeigenwerte

$$E^n_{vibr} = \hbar\omega_o(n + \tfrac{1}{2}) - \hbar\omega_o w(n + \tfrac{1}{2})^2 \qquad (4.3)$$

$$\text{mit } \hbar\omega_o w = \frac{\hbar^2}{2m} a^2$$

$$\text{und } D_e = \frac{\hbar\omega_o}{4w}$$

Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Koeffizienten in Glg. (4.1) führt zu $w = 1{,}046 \cdot 10^{-3}$. Die Nullpunktschwingungsenergie berechnet sich zu $E^o_{vibr} = 415{,}55\ cm^{-1}$. Mit der aus einer linearen Näherung der Lagrange-Funktion berechneten zur Normalkoordinate q gehörigen generalisierten Masse $m = 2{,}35 \cdot 10^{-26}$ kg lassen sich die Koeffizienten des Morse-Potentials bestimmen:

$$D_e = 198618\ cm^{-1} = 24{,}6\ eV$$

$$a = 8{,}548 \cdot 10^9 m^{-1} = \frac{1}{1.170\ \text{Å}}$$

c) Temperaturabhängigkeit der Linienlagen und der Linienform

Allen bisherigen Aussagen über das vibronische Fluoreszenzspektrum liegen die Lagen der bei tiefen Temperaturen ausgeprägten Maxima der Nullphononenlinien zugrunde. Bei Temperaturerhöhung ändert sich die charakteristische Form der Linien entscheidend. Abb. IV.3 zeigt die (0.6)-Fluoreszenzlinie bei Temperaturen zwischen T = 4,2 K und T = 55 K. Die Intensitäten der einzelnen hochaufgelösten Linien sind direkt miteinander vergleichbar, da sie mit unveränderter apparativer Einstellung aufgenommen wurden. Bis etwa T = 7 K läßt sich keine wesentliche Veränderung beobachten. Danach nimmt die Intensität des kurzwelligen Linienteils langsam, aber stetig ab, während der langwellige Teil zunimmt. Diese Intensitätsumverteilung geht einher mit einem allmählichen Verschieben des Maximums ins Langwellige. Ab etwa 37 K verschwindet der kurzwellige Linienteil

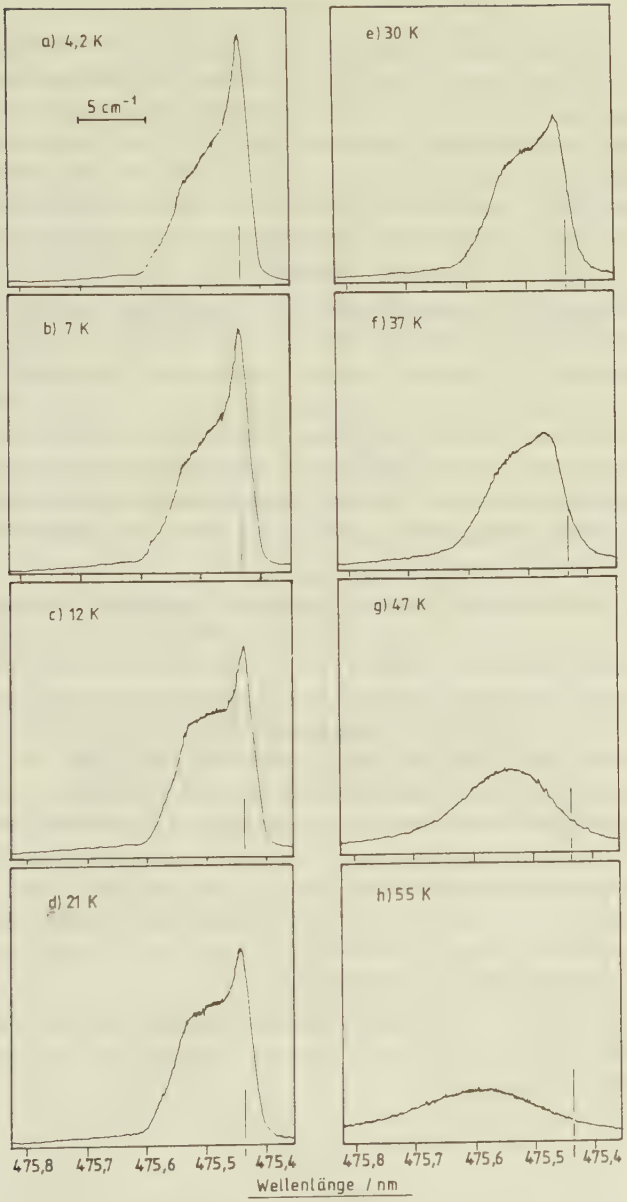

Abb. IV.3 a-h Temperaturabhängigkeit der (0.6)-Fluoreszenzlinie von reinem NaNO . (Die senkrechte Markierung gibt die Lage des Maximums bei T = 4,2 K an).

ganz, die Maximalintensität des langwelligen Teils nimmt stetig ab, und die Linie wird breiter. Bei T = 55 K liegt das Maximum der Linie bereits mehr als 6 cm^{-1} auf der niederenergetischen Seite des ursprünglichen Maximums, wo bei T = 4,2 K noch keine Intensität vorhanden war. Die Linienform ist aber bei dieser Temperatur noch immer nicht symmetrisch; ihre höherenergetische Flanke ist steiler. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung auf über 70 K kommt es zu einer zunehmenden Symmetrisierung.

Diese Änderung der Linienform mit der Temperatur ist charakteristisch für alle vibronischen Linien. Die Verschiebung des Linienmaximums ins Langwellige mit zunehmender Temperatur (Abb. IV.4) ist für alle Linien gleich groß, so daß der Abstand der Maxima untereinander bei jeder Temperatur konstant bleibt. Durch eine Temperaturerhöhung tritt demnach keine Änderung der Schwingungsfrequenz auf, sondern lediglich eine Absenkung des elektronischen Übergangs ν_{oo}, die sich durch die Aufweichung des Gitters erklären läßt.

Auch die Linienbreite, die erst sinnvoll ausmeßbar wird ab Temperaturen, bei denen das ausgeprägte Maximum verschwunden ist und die zunehmende Symmetrisierung einsetzt, zeigt ein identisches Verhalten für alle vibronischen Linien. Bei T = 55 K beträgt die in halber Höhe gemessene Linienbreite 11 cm^{-1} gegenüber 5,7 cm^{-1} bei T = 30 K. Orientiert man sich bei tieferen Temperaturen bei der Bestimmung der Linienbreite nicht am Maximum des in diesem Bereich markanten Linienteils in der hochenergetischen Flanke, sondern an der Intensität des langwelligen Hauptteils der Linie, ändert sich die Linienbreite zwischen T = 4,2 K und T = 30 K nur wenig. Damit zeigt die Linienbreite qualitativ ein ähnliches Temperaturverhalten wie die Verlagerung des Linienmaximums.

Im übrigen wiesen Messungen in suprafluidem Helium bei Temperaturen unterhalb T = 2 K keine meßbaren Unterschiede der Linien gegenüber T = 4,2 K auf.

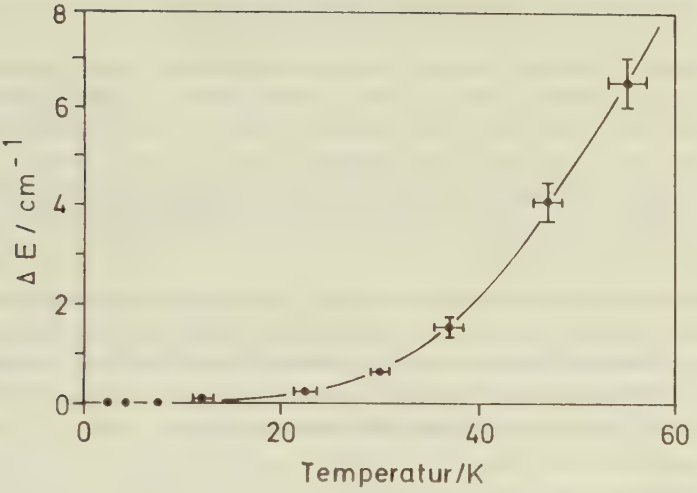

Abb. IV.4 Verschiebung des Maximums der vibronischen Linien in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die Balken geben die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung bzw. die Streubreite der gemessenen Verschiebungen für die verschiedenen vibronischen Linien wieder.

2. Fluoreszenz von K^+-dotiertem $NaNO_2$

a) Lagen und Form der Nullphononenlinien

Einen Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum eines etwa mit 0,3 Mol % KNO_2 dotierten $NaNO_2$-Kristalls bei T = 4,2 K zeigt Abb. IV.5. Das dort wiedergegebene Spektrum ist direkt vergleichbar mit dem Fluoreszenzspektrum des reinen $NaNO_2$-Kristalls in Abb. IV.1. Es zeigt den gleichen Wellenlängenbereich und wurde mit derselben Überhöhung (etwa Faktor 3) aufgenommen.

Der K^+-dotierte Kristall weist in seinem Fluoreszenzspektrum erwartungsgemäß die gleiche vibronische Struktur mit den entsprechenden Phononenseitenbanden wie der reine $NaNO_2$-Kristall auf. Jedoch treten deutlich zahlreiche zusätzliche scharfe Linien im Bereich der Nullphononenlinien auf.

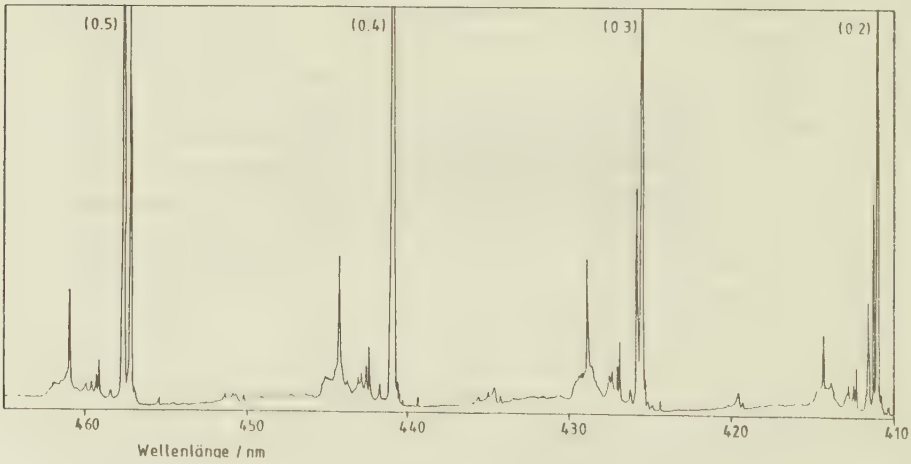

Abb. IV.5 Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum eines mit etwa 0,3 Mol % KNO_2 dotierten $NaNO_2$-Kristalls bei T = 4,2 K.

Eine Dotierung mit KNO_2 führt leider in den meisten Fällen zu Einbußen in der Kristallqualität, wodurch die Linien insgesamt breiter werden und das bei tiefen Temperaturen ausgeprägte Maximum nahezu verschwindet. Diese Verbreiterung der vibronischen Linien läßt sich ebenfalls an Kristallen beobachten, bei denen durch Lagerung an Luft NO_3^--Ionen im Kristall eingebaut werden.

Abb. IV.6 zeigt einen Vergleich der Linienform einer Nullphononenlinie zwischen reinem $NaNO_2$ (a) und K^+-dotiertem $NaNO_2$ (b) bei T = 4,2 K. Der für diese Messung verwendete dotierte Kristall wies trotz relativ hoher Dotierung (0,3 Mol %) eine gute optische Qualität auf. Die Linienform zeigt eine mit reinem $NaNO_2$ vergleichbare Struktur mit den gleichen Merkmalen, wenn auch der charakteristische kurzwellige Linienanteil leicht verbreitert ist und relativ zum langwelligen Teil eine etwas geringfügigere Intensität aufweist.

Ebenso wie am reinen $NaNO_2$-Kristall wurde eine Präzisionsmessung zur Bestimmung der Lagen der vibronischen Linien bei T = 4,2 K an K^+-dotierten Kristallen durchgeführt. In Tab. IV.2 sind die Wellenlängen und die Vakuum-Wellenzahlen aufgelistet. Ein Vergleich mit den Werten von reinem $NaNO_2$ (siehe Tab. IV.1) zeigt eine leichte Verschiebung der Linien eines dotierten Kristalls. Die Verschiebung gegenüber reinem $NaNO_2$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle vibronischen Linien gleich groß. Sie beträgt für das Beispiel des mit 0,3 Mol % dotierten Kristalls etwa $-0{,}6\ cm^{-1}$.

Die energetische Verminderung für die vibronischen Übergänge wächst mit zunehmender Dotierung, ein genauer Zusammenhang mit der Konzentration der K^+-Ionen läßt sich jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ermitteln.

Eine Ausgleichsrechnung mit den ersten 10 Werten der vibronischen Serie führt erwartungsgemäß auf keine nennenswerte Änderung der Eigenfrequenz im dotierten Kristall gegenüber dem reinen Kristall.

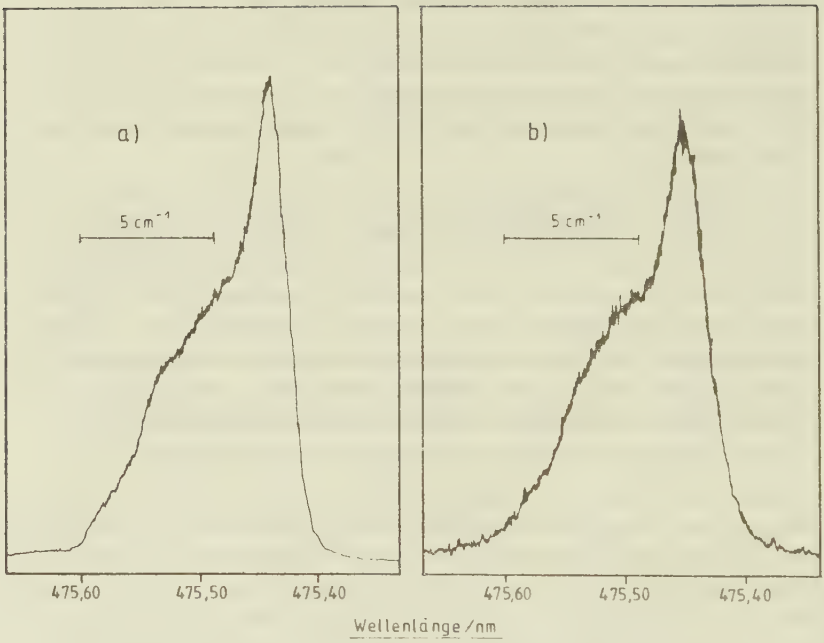

Abb. IV.6 Vergleich der Linienform einer Nullphononenlinie zwischen reinem $NaNO_2$ (a) und K^+-dotiertem $NaNO_2$ (b) am Beispiel des Übergangs (0.6) bei T = 4,2 K.

Tabelle IV.2 Wellenlängen und Vakuum-Wellenzahlen der vibronischen Fluoreszenzlinien eines mit 0,3 Mol % KNO_2 dotierten $NaNO_2$-Kristalls.
Die letzte Spalte gibt die Abweichungen zu den Werten von reinem $NaNO_2$ an (vgl. Tab. IV.1)

Übergang	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	Abweichung zu reinem $NaNO_2$/cm^{-1}
0.0			
0.1	397,508 ± 0,002	25149,61 ± 0,13	- 0,57
0.2	411,043 ± 0,002	24321,49 ± 0,12	- 0,66
0.3	425,495 ± 0,002	23495,42 ± 0,11	- 0,61
0.4	440,973 ± 0,002	22670,76 ± 0,10	- 0,61
0.5	457,578 ± 0,002	21848,08 ± 0,10	- 0,43
0.6	475,449 ± 0,002	21026,87 ± 0,09	- 0,57
0.7	494,733 ± 0,003	20207,29 ± 0,12	- 0,57
0.8	515,591 ± 0,003	19389,82 ± 0,11	- 0,37
0.9	538,240 ± 0,005	18573,91 ± 0,17	- 0,58
0.10	562,913 ± 0,010	17759,80 ± 0,32	- 0,72
0.11	589,883 ± 0,020	16947,81 ± 0,57	- 0,66
0.12	619,485 ± 0,030	16137,96 ± 0,78	

Man erhält

$$\bar{\nu}/cm^{-1} = 25979{,}34 - 830{,}60\ n + 0{,}86\ n^2$$

Entsprechend ergeben sich auch nur geringfügige, unterhalb der Meßgenauigkeit liegende Abweichungen in den Konstanten des Morse-Potentials:

$$D_e = 14{,}6\ eV$$

$$a = 8{,}516 \cdot 10^9 m^{-1} = \frac{1}{1{,}174\ \text{Å}}$$

Lediglich der energetische Abstand zwischen den Nullpunktschwingungen im angeregten Zustand und im Grundzustand (ν_{oo}) verringert sich im dotierten Kristall; die Potentialform bleibt erhalten. Der Einbau von K^+-Ionen in den Kristall

führt demnach zu einer Verminderung des Abstandes der Potentialminima, also der rein elektronischen Übergangsenergie. Da das K^+-Ion mit 1,33 Å einen wesentlich größeren Ionenradius besitzt als das Na^+-Ion mit nur 0,98 Å, wird es zwar beim Einbau der Fremdionen in das $NaNO_2$-Gitter in erster Linie zu Gitterverzerrungen in der unmittelbaren Umgebung der Störstelle kommen, aber makroskopisch gesehen wird das Gitter versuchen, einen Teil der lokalen Spannungen über eine Vergrößerung der Gitterkonstanten abzubauen, so daß die Mehrzahl der NO_2^--Ionen, die nicht in direkter Nachbarschaft zu einem K^+-Ion gelegen sind, mehr Raum besitzen als im reinen $NaNO_2$-Kristall und dadurch eine leichte Verringerung der elektronischen Anregungsenergie zustande kommt.

b) Temperaturverhalten der Nullphononenlinien

Eine Analyse der Änderung der Linienform mit der Temperatur (Abb. IV.7 a-h) führt zu ähnlichen Ergebnissen wie bei reinem $NaNO_2$. Beim dotierten Kristall nimmt die Intensität des ohnehin bei tiefen Temperaturen nicht so ausgeprägten und leicht verbreiterten kurzwelligen Linienteils rascher ab als beim reinen $NaNO_2$. Während die Intensitätsabnahme beim reinen Kristall praktisch in zwei Stufen erfolgt (Abb. IV.8), tritt sie beim dotierten Kristall kontinuierlicher auf, und der kurzwellige Linienteil geht bereits bei etwa 30 K (gegenüber 40 K) im langwelligen Teil unter. Im weiteren Temperaturverlauf nähern sich die Linienformen einander an.

Da insbesondere der kurzwellige Anteil der vibronischen Linie beim dotierten Kristall bereits bei tiefen Temperaturen breiter ist als beim reinen Kristall, läßt sich bei einer Intensitätsabnahme dieses Linienteils nicht nur das leicht unterschiedliche Temperaturverhalten der Linienform erklären, sondern auch eine beobachtete raschere Verschiebung des Linienmaximums ins Langwellige mit zunehmender Erwärmung.

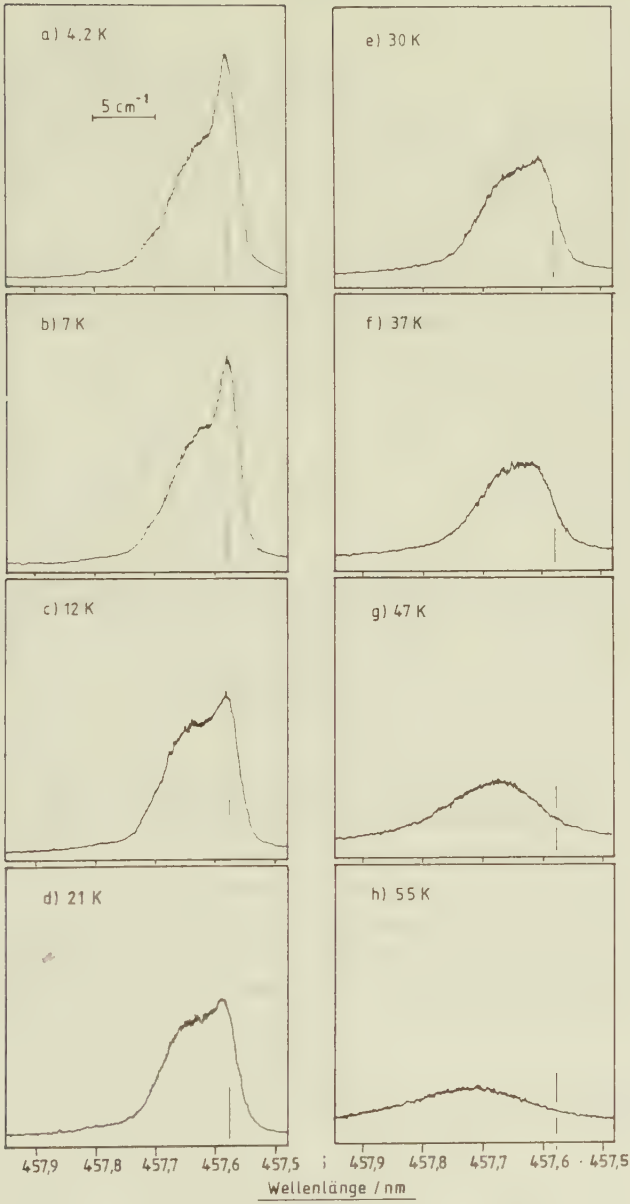

Abb. IV.7 a-h Temperaturabhängigkeit der (0.5)-Fluoreszenzlinie von K -dotiertem NaNO (0,3 Mol %). Die senkrechte Markierung gibt die Lage des Maximums bei T = 4,2 K an.

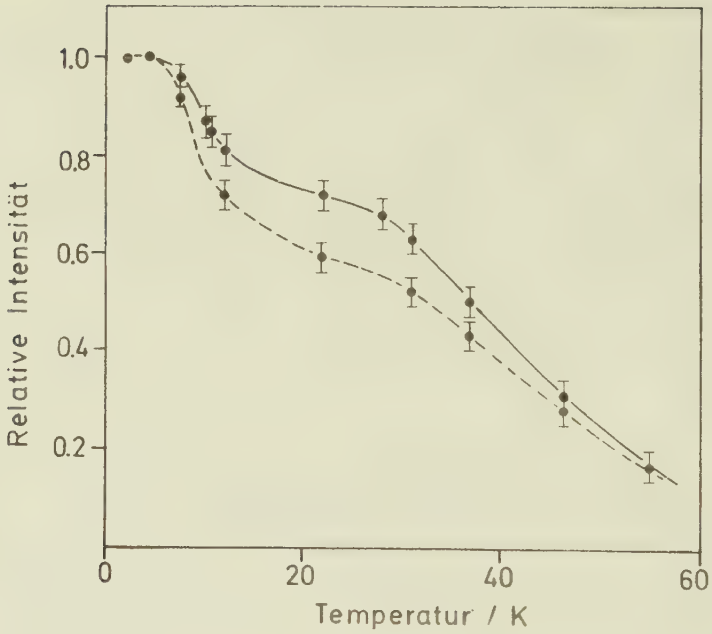

Abb. IV.8 Temperaturabhängigkeit der Maximalintensität
(relative Intensitäten, bezogen auf tiefe Temperaturen)

——— reines $NaNO_2$

---- K^+-dotiertes $NaNO_2$ (0,3 Mol %)

Die bei diesem Kristall gemessene grundsätzliche Verschiebung aller vibronischen Linien um etwa $-0{,}6\ cm^{-1}$ ist jedoch zu groß, um sie allein mit einer Linienverbreiterung zu deuten.

c) Lagen der K^+-induzierten Linien

Wie schon im Übersichtsspektrum der Fluoreszenz eines K^+-dotierten $NaNO_2$-Kristalls erkennbar (Abb. IV.5), tritt im Bereich der vibronischen Linien eine Vielzahl von zusätzlichen scharfen Linien auf. In Abb. IV.9 sind die näheren Umgebungen einiger Nullphononenlinien bei T = 4,2 K zusammengestellt. Man erkennt trotz des Wellenlängenmaßstabes in den Abbildungen, daß für verschiedene Quantenzahlen n das Gesamtbild zwar ähnlich ist, die energetischen Abstände zu den vibronischen Linien aber nicht identisch sind.

So fallen insbesondere die mit F und G bezeichneten Linien auf, die sich beim Übergang (0.2) auf der langwelligen Seite befinden und bei höherer Quantenzahl n auf der höherenergetischen Seite zu finden sind.

Trägt man die energetischen Abstände der zusätzlichen Linien von den zugehörigen Nullphononenlinien auf (Abb. IV.10), erkennt man, daß sich jede Gruppe von Linien zu einzelnen Serien ordnen läßt (Bezeichnung mit den Buchstaben A-K). Die auch beim K^+-dotierten Kristall auftretenden Isotopen-Linien wurden zur besseren Übersicht im Diagramm nicht berücksichtigt. Ebenso wurden weitere schwache Linien, die sich nicht zweifelsfrei zu Serien ordnen ließen, nicht übertragen. Die Abstände wurden jeweils zur Lage des Maximums der Nullphononenlinien bei T = 4,2 K bestimmt.

Wegen der schwachen Intensität einiger Linien läßt sich nur in einigen Fällen eine weitreichende Serie beobachten. Die relative Auftragung der Energieabstände jeweils in Bezug zum benachbarten vibronischen Übergang hat gegenüber einer absoluten Betrachtung der Energien den Vorteil, daß die beobachtete Nichtlinearität der ν_2-Schwingungsserie bereits einbezogen wird. Da sich die einzelnen Punkte in dieser Darstellung mit hoher Genauigkeit durch Geraden verbinden lassen, weisen die durch

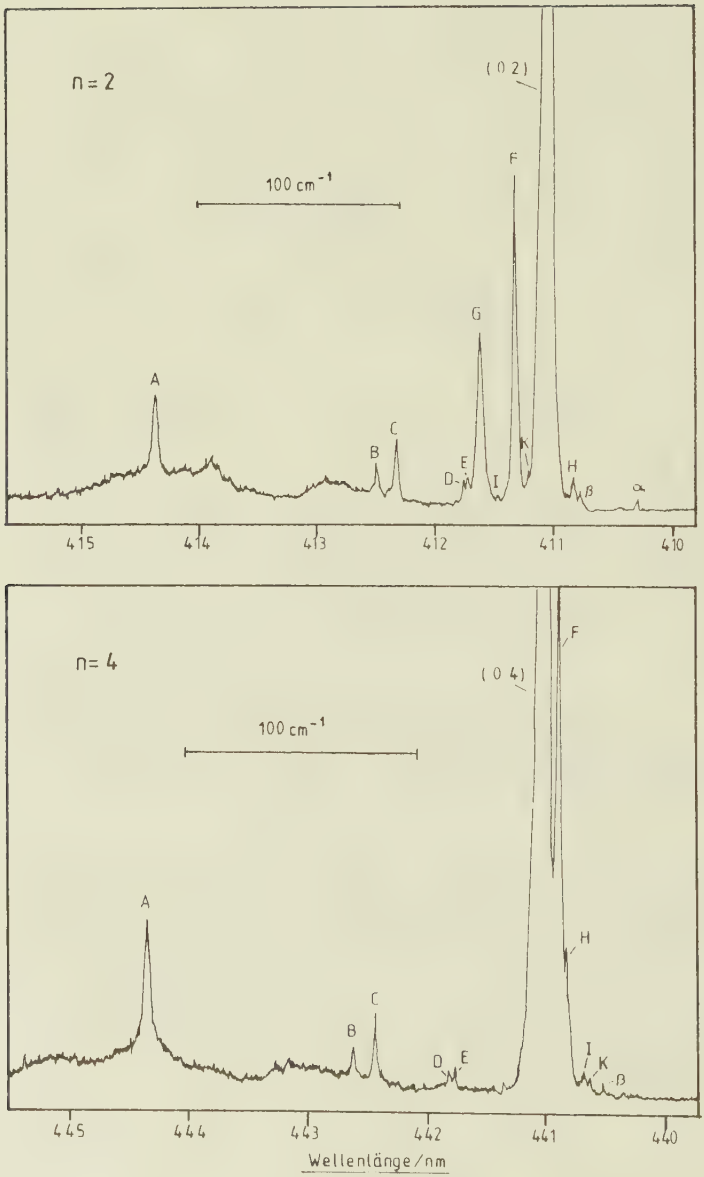

Abb. IV.9 a-b Umgebungen einiger Nullphononenlinien bei T = 4,2 K (n = 2, n = 4)

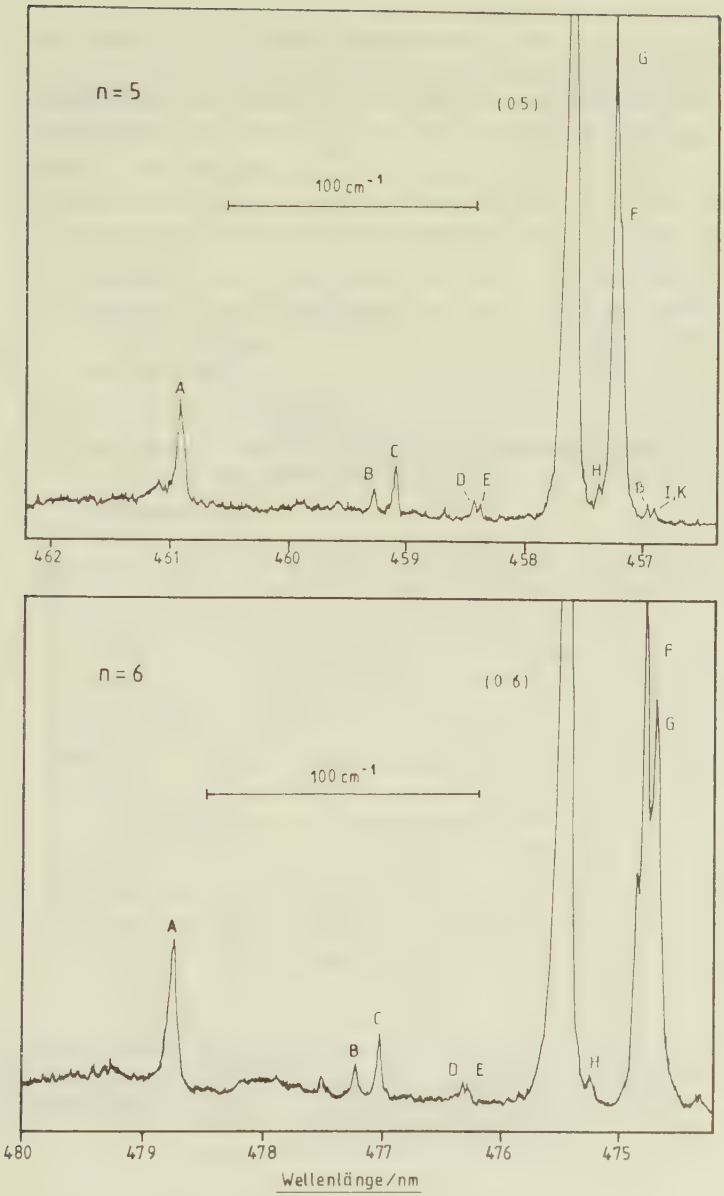

Abb. IV.9 c-d Umgebungen einiger Nullphononenlinien bei T = 4,2 K (n = 5, n = 6)

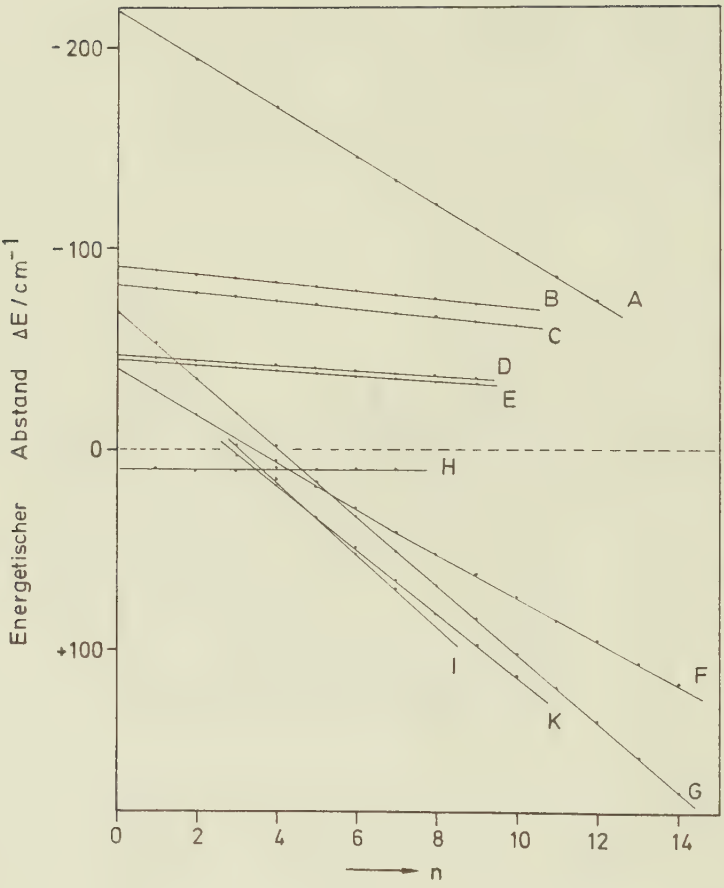

Abb IV.10 Energetische Abstände der Fallenlinien zur Lage der entsprechenden Nullphononenlinien bei T = 4,2 K. n bezeichnet die Quantenzahl der entsprechenden ν_2-Schwingung. Positive (negative) Werte markieren die Linien auf der höherenergetischen (niederenergetischen) Seite der ungestörten vibronischen Übergänge.

den Einbau von K^+-Ionen induzierten Serien die gleiche Nichtlinearität auf wie die ungestörte ν_2-Schwingung. Die einzige Abweichung von dieser Regel bildet die mit F bezeichnete Serie, bei der man etwa ab n = 7 eine leichte Abnahme der erzeugenden Frequenz beobachtet.

Da allen Serien die gleiche Nichtlinearität zugrunde liegt, sind somit für ihre Charakterisierung zwei Parameter hinreichend:

1.) die Differenz $\Delta\nu_\alpha$ (α = A,...,K) ihrer erzeugenden Frequenz gegenüber der ν_2-Schwingungsserie, die in der gewählten Darstellung durch die Steigung der Verbindungsgeraden bestimmt ist und

2.) der auf den (0.0)-Übergang extrapolierte Serienursprung, für den wiederum nur die Energiedifferenz $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ (α = A,...,K) zum rein elektronischen Übergang der ν_2-Serie (ν_{oo}=25979,3 cm^{-1}) interessiert.

Tabelle IV.3 Charakterisierung der K^+-induzierten Serien durch die beiden Parameter $\Delta\nu_\alpha$ und $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ (Erläuterung siehe Text)

Serie α	$\Delta\nu_\alpha/cm^{-1}$	$\Delta\nu_{oo}^{\alpha}/cm^{-1}$
A	- 12,0 $\pm$ 0,2	- 218 $\pm$ 2
B	- 2,0 $\pm$ 0,2	- 91 $\pm$ 1
C	- 2,0 $\pm$ 0,2	- 82 $\pm$ 1
D	- 1,2 $\pm$ 0,2	- 47 $\pm$ 1
E	- 1,2 $\pm$ 0,2	- 44 $\pm$ 1
F	- 11,2 *)	- 40 $\pm$ 1
G	- 17,0 $\pm$ 0,2	- 69 $\pm$ 1
H	- 0,0 $\pm$ 0,2	+ 10 $\pm$ 1
I	- 18,0 $\pm$ 0,5	- 55 $\pm$ 5
K	- 15,7 $\pm$ 0,5	- 44 $\pm$ 5

*) = gemittelter Wert
bis n = 7 : $\Delta\nu_F$ = (11,7 $\pm$ 0,2) cm^{-1}
ab n = 7 : $\Delta\nu_F$ = (10,7 $\pm$ 0,3) cm^{-1}

Da in allen Fällen die Verbindungsgeraden eine negative Steigung aufweisen, ist die erzeugende Frequenz für alle Serien kleiner als die der ungestörten vibronischen Serie. Der extrapolierte Ursprung der Serien ist in allen Fällen niederenergetischer als ν_{oo}. Die einzige Ausnahme bildet die intensitätsschwache Serie H mit einem konstanten Energieabstand von + 10 cm^{-1} zu den Nullphononenlinien. Eine Zusammenstellung der beiden Parameter $\Delta\nu_\alpha$ und $\Delta\nu_{oo}^\alpha$ für die Serien findet man in Tab. IV.3.

d) Temperaturverhalten der induzierten Serien

Die K^+-induzierten Linien weisen unterschiedliche Intensitäten und Linienbreiten auf. Außerdem unterscheiden sie sich wesentlich in der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten. Allen Serien gemeinsam ist jedoch, daß eine Temperaturänderung die Lage der Linien nicht beeinflußt.

Das unterschiedliche Temperaturverhalten der einzelnen Serien soll anhand von zwei Temperaturen (T = 4,2 K und T = 21 K) am Beispiel der Umgebung der (0.2)-Nullphononenlinie verdeutlicht werden (Abb. IV.11).

Die beiden intensivsten Linien in der Umgebung jeder Nullphononenlinie bilden die Serien F und G, die noch näher beschrieben werden sollen. Ihre Intensität nimmt mit wachsender Temperatur zu und erreicht bei etwa T = 25 K ihr Maximum. Dagegen weist die Serie A, deren Ursprung die größte Energieseparation von ν_{oo} besitzt, nur bis etwa T = 15 K eine Intensitätszunahme auf. Danach nimmt sie rasch wieder ab.

Weiterhin auffällig sind die Serien B-C und D-E (siehe auch Abb. IV.9 a-d), die jeweils als Linienpaar mit konstantem Energieabstand auftreten (9 cm^{-1} für B-C und 3 cm^{-1} für D-E). Während bei beiden Linienpaaren jeweils die höherenergetische Linie (C und E) bei T = 21 K (Abb. IV.11 b) ihre Intensität

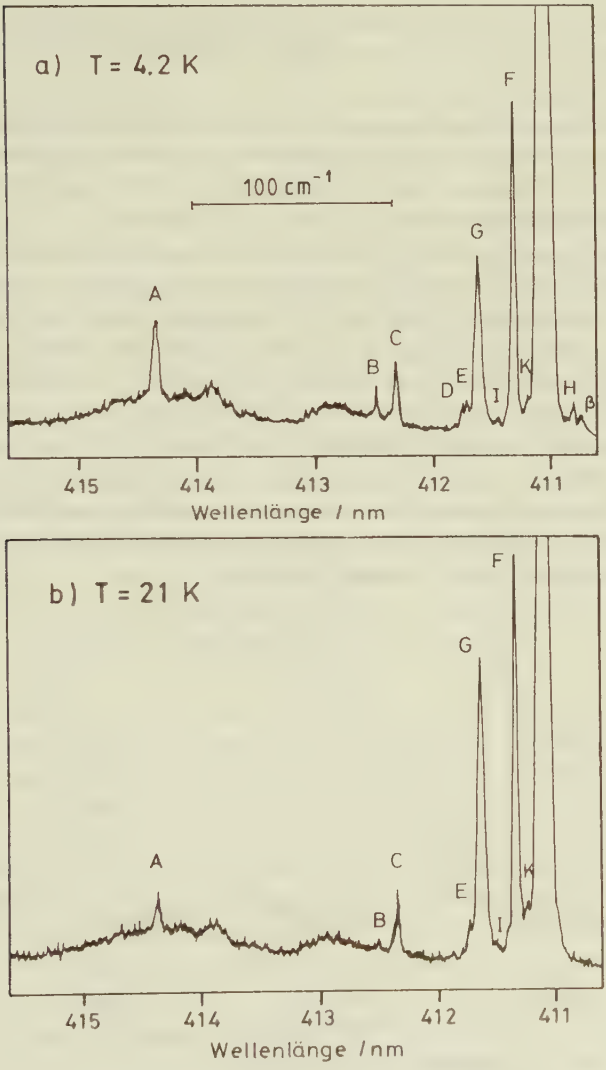

Abb. IV.11 a-b Umgebung der (0.2)-Nullphononenlinie bei (a) T = 4,2 K und (b) T = 21 K

gegenüber T = 4,2 K beibehält, sind die niederenergetischen Linien (B und D) bei dieser Temperatur praktisch bereits verschwunden.

Die übrigen in das Diagramm in Abb. IV.10 aufgenommenen Serien sind nur von untergeordneter Bedeutung, wobei die schwachen Serien I und K wohl mehr als Feinstrukturlinien von G und nicht als eigenständige Serien zu werten sind.

Das Auftreten einer Feinstruktur ist auch das besondere Merkmal der Serie F, die sich insbesondere zwischen n = 6 und n = 10 beobachten läßt, weil in diesem Bereich die Intensitätsverhältnisse besonders günstig sind und der energetische Abstand zwischen F und G genügend groß wird. Man beobachtet bis zu 6 schwache Linien auf beiden Seiten von F, deren Abstände untereinander zwischen 2 cm^{-1} und 5 cm^{-1} betragen (Abb. IV.12). Auf eine Wiedergabe dieser Feinstrukturlinien im Diagramm in Abb. IV.10 wurden aus Übersichtsgründen verzichtet. Zu erwähnen ist jedoch, daß ihre Verbindungsgeraden nahezu parallel zur F-Serie verlaufen.

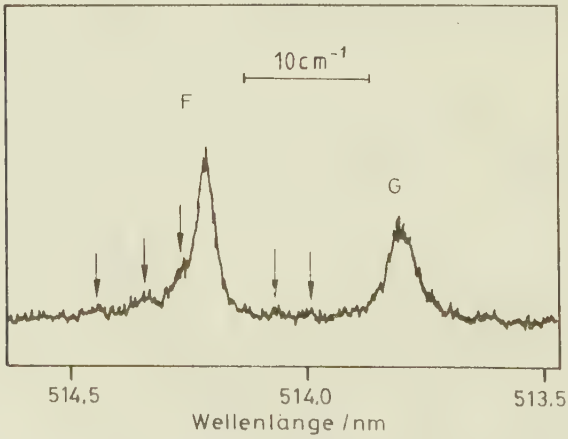

Abb. IV.12 Feinstruktur der F-Linie bei (0.8)
(mit Pfeilen gekennzeichnet)

e) Beschreibung der Serien F und G

Im weiteren sollen nun die beiden intensivsten Serien F und G näher beschrieben werden. Ihre erzeugenden Frequenzen sind im Vergleich zu ν_2 um 11,2 cm^{-1} (F) bzw. 17,0 cm^{-1} (G) geringer. Da die Serienursprünge um -40 cm^{-1} (F) bzw. -69 cm^{-1} (G) niedriger als ν_{oo} liegen, beobachtet man wegen der geringeren erzeugenden Frequenzen bei zunehmendem n zunächst ein Wandern der beiden Linien auf die Nullphononenlinie zu. Beim Übergang (0.3) (Abb. IV.13 a) ist die F-Linie bereits in der langwelligen Flanke der Nullphononenlinie zu finden (Abstand -6 cm^{-1}). Bei n = 4 (Abb. IV.13 b) fällt die Lage von G fast mit der Lage des Maximums der vibronischen Linie zusammen, während F bereits mit +5 cm^{-1} auf der kurzwelligen Seite liegt.

Wegen der unterschiedlichen erzeugenden Frequenzen der Serien F und G wird der Abstand der beiden Linien untereinander ständig geringer, wobei schließlich bei n = 5 ihre Lagen fast zusammenfallen (Abb. IV.13 c). Für weiter zunehmende Quantenzahl n ist die Reihenfolge von F und G schließlich vertauscht, und F weist zunehmend eine Feinstruktur auf (Abb. IV.13 d).

F und G sind wie alle anderen K^+-induzierten Linien symmetrisch, im Gegensatz zu den vibronischen Linien. Auffallend ist ihre unterschiedliche Linienbreite (siehe z.B. Abb. IV.13 d). Bei T = 4,2 K weist F eine Linienbreite von (1,6 $\pm$ 0,1) cm^{-1} auf, während G mit (2,6 $\pm$ 0,1) cm^{-1} um ca. 50 % breiter ist. Diese Linienbreiten sind in Übereinstimmung bei allen Übergängen A(0.n) zu beobachten. Eine Sonderstellung nehmen jedoch F und G in deren Überkreuzungsbereich beim Übergang (0.5) ein, wo die Linien deutlich verschmälert auftreten.

Die Linienbreiten bleiben bis etwa T = 20 K nahezu konstant bei gleichzeitiger starker Zunahme der Intensitäten. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Linien rasch breiter und weisen bei T = 50 K bereits eine Verdreifachung in ihrer Breite auf (Abb. IV.14).

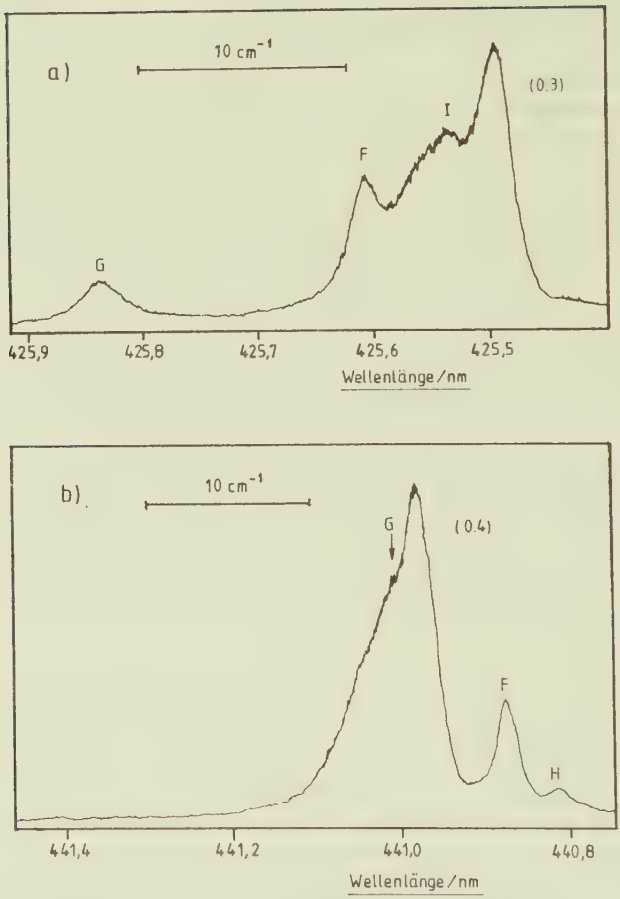

Abb. IV.13 a-b Lagen der Linien F und G für (a) n = 3 und (b) n = 4 bei T = 4,2 K. (Unterschiedliche Maßstäbe!)

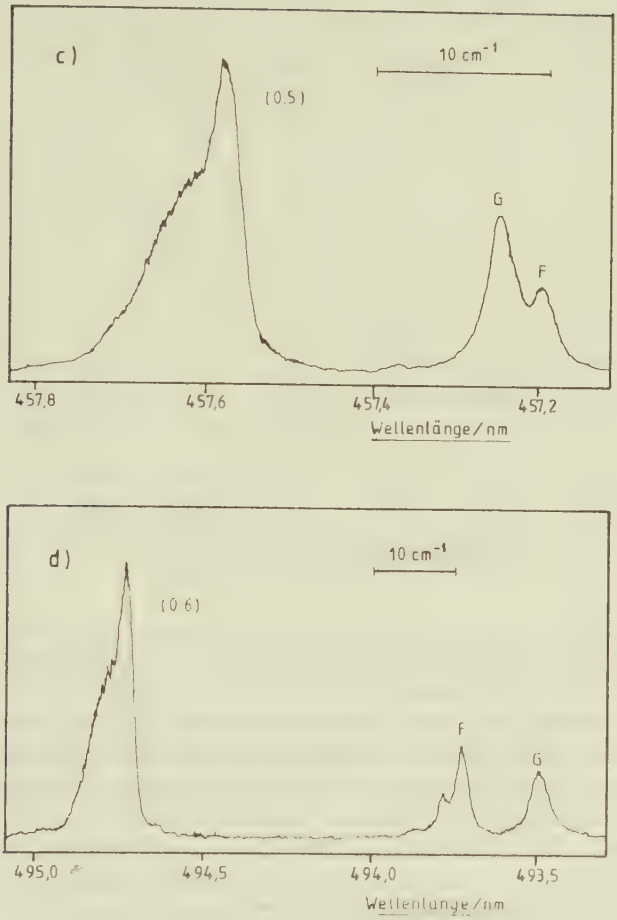

Abb. IV.13 c-d Lagen der Linien F und G für (c) n = 5 und (d) n = 7 bei T = 4,2 K (Unterschiedliche Maßstäbe!)

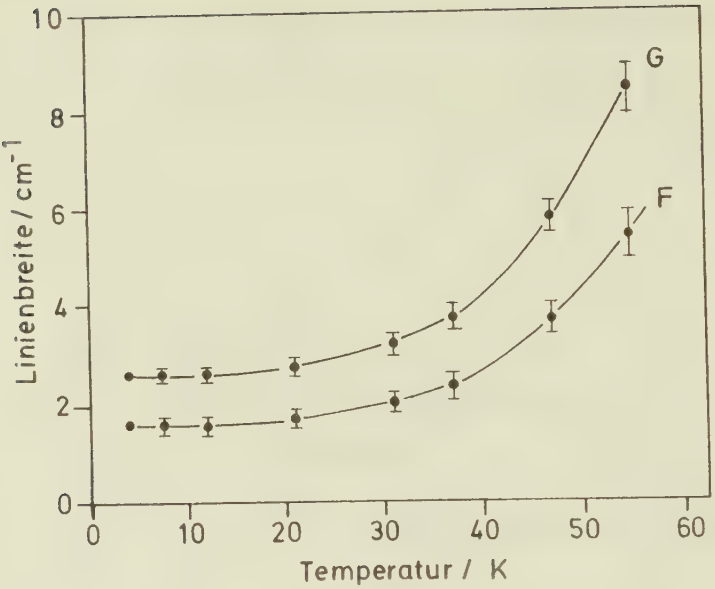

Abb. IV.14 Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von F und G

Bei der Betrachtung der Intensitäten der beiden Linien F und G stellt man fest, daß sie mit zunehmender Quantenzahl n relativ zu den benachbarten vibronischen Linien an Intensität gewinnen (vgl. z.B. Abb. IV.15 a (n = 2) mit Abb. IV.15 b (n = 8)). Dies ist aber nur eine relativierte Aussage, da für einen absoluten Intensitätsvergleich die Franck-Condon-Faktoren der ν_2-Fluoreszenz berücksichtigt werden müßten.

Wie bereits erwähnt, weisen die Intensitäten der Linien F und G eine beachtliche Temperaturabhängigkeit auf. Abb. IV.16 demonstriert dies an zwei Beispielen (n = 2 und n = 5).

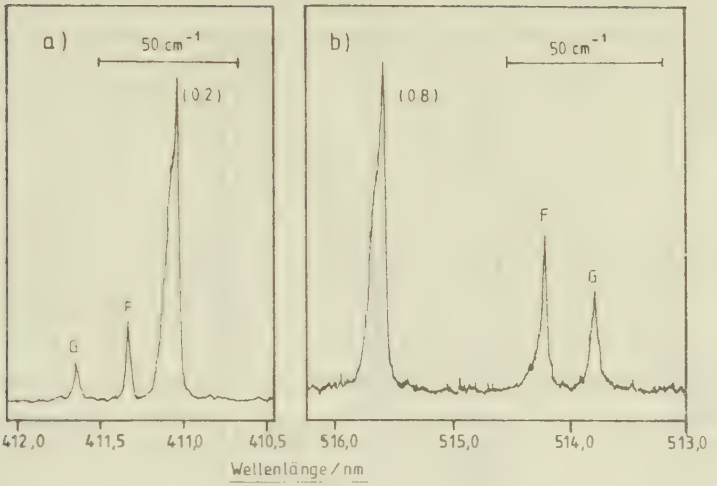

Abb. IV.15 Linien F und G im Intensitätsvergleich zur benachbarten vibronischen Linie für (a) n = 2 und (b) n = 8 (T = 4,2 K)

Die Ergebnisse einer quantitativen Analyse der Temperaturabhängigkeit der Höhen dieser beiden Linien sind in Abb. IV.17 für die Quantenzahlen n = 1-9 zusammengestellt. Um einen Vergleich der Höhen auch zwischen verschiedenen n zu gestatten, wurden die Höhenangaben relativiert, indem die Maximalhöhen der zugehörigen vibronischen Linien bei T = 4,2 K als Bezug gewählt wurden. Ein entsprechender temperaturabhängiger Vergleich der relativen Linienintensitäten ist unter Einbeziehung der Linienbreiten möglich.

Man erkennt in der Abbildung die Zunahme der relativen Höhen mit n und ein für alle n identisches Temperaturverhalten mit dem Erreichen der Maxima bei etwa T = 25 K. Der Intensitätszuwachs bis zu dieser Temperatur ist für die breitere Linie G deutlich größer als für F. Nach Erreichen der maximalen Höhe bei T = 25 K nimmt diese rasch wieder ab, allerdings einhergehend

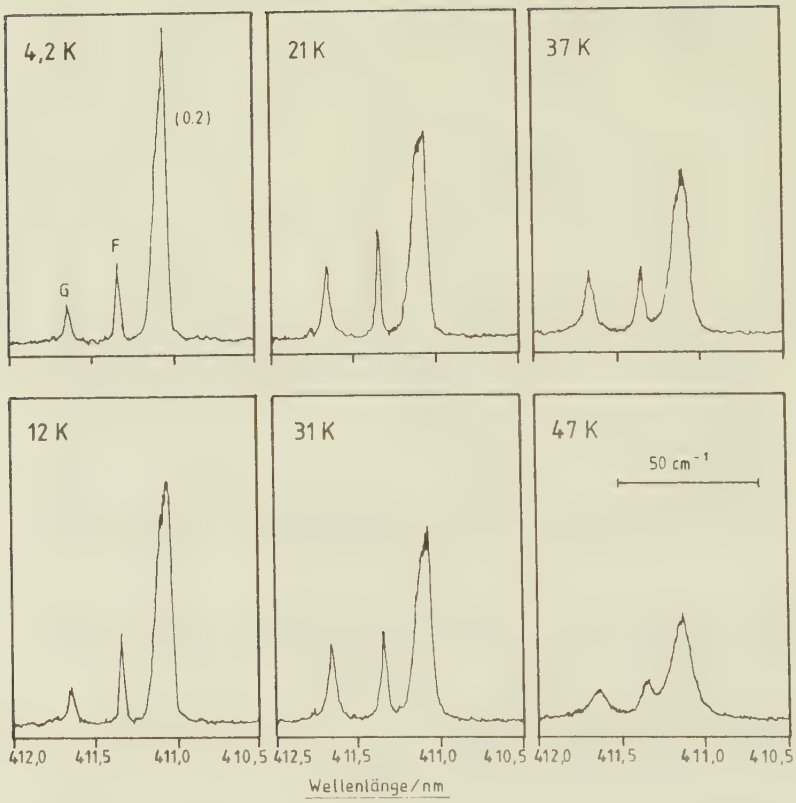

Abb. IV.16 a Temperaturabhängigkeit der Linien F und G für n = 2

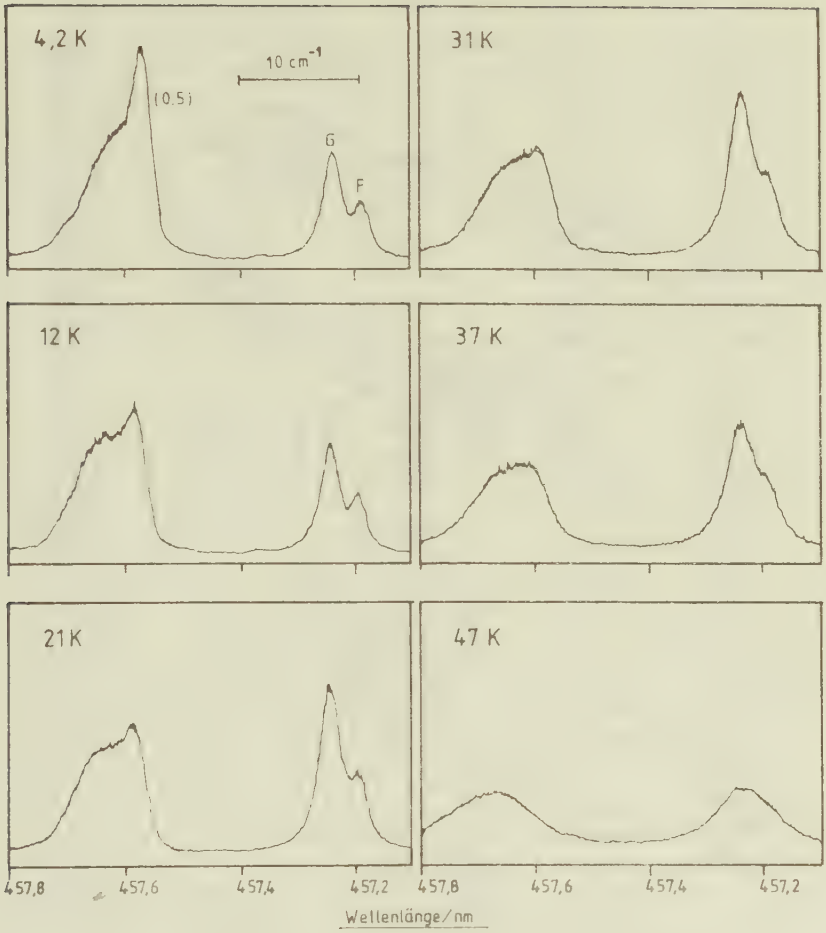

Abb. IV.16 b Temperaturabhängigkeit der Linien F und G für n = 5

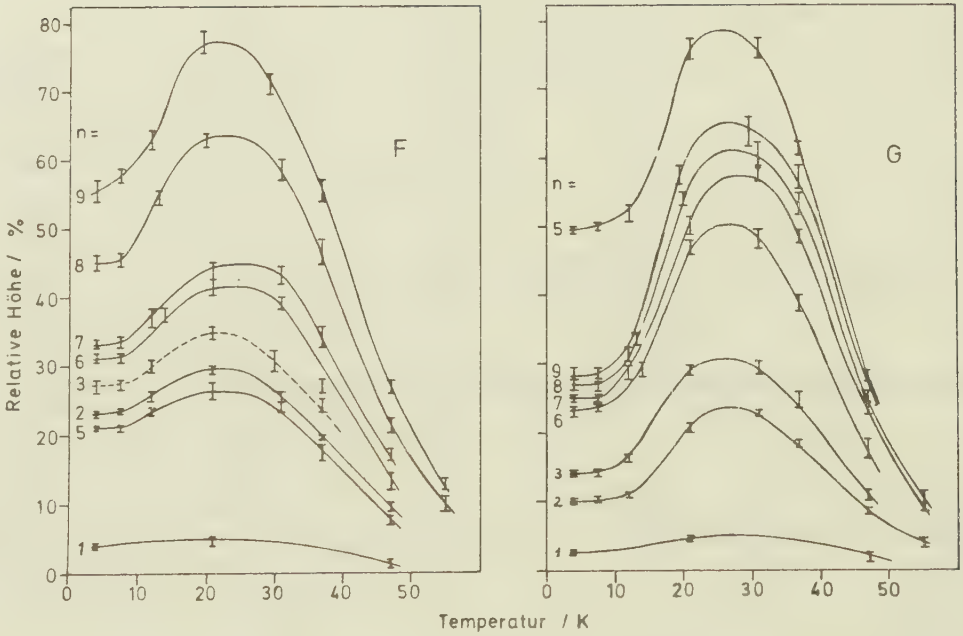

Abb. IV.17 Temperaturabhängigkeit der Höhen von F und G für n = 1-9 (Dotierung etwa 0,3 Mol %)
Relative Darstellung, bezogen auf die Höhe der benachbarten vibronischen Linie bei T = 4,2 K
(Bei F für n = 3 gestrichelte Darstellung wegen der Ungenauigkeit durch Entfaltung
aus der asymmetrischen Nullphononenlinie)

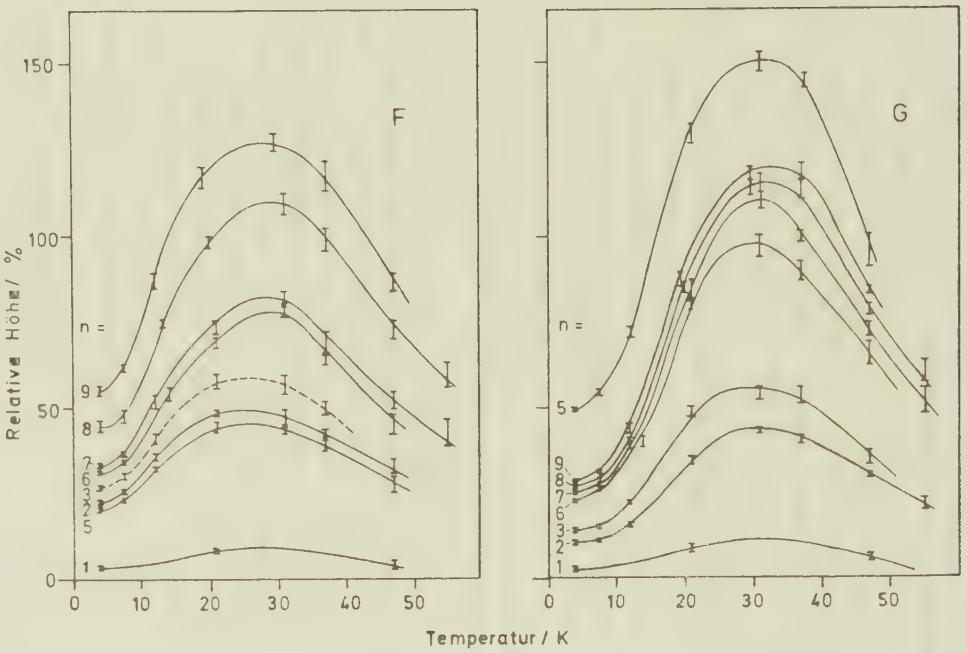

Abb. IV.18 Temperaturabhängigkeit der Höhen von F und G für n = 1-9 (Dotierung etwa 0,3 Mol %)
Relative Darstellung, bezogen auf die Höhe der benachbarten vibronischen Linie
bei der gleichen Temperatur.

mit einer Linienverbreiterung. Eine Anomalie in der mit n zunehmenden Höhe beobachtet man lediglich für n = 5, dem Überkreuzungsbereich von F und G. Hier erfährt die breitere Linie G eine deutliche Erhöhung auf Kosten der schmäleren Linie F. Eine Berücksichtigung der bei n = 5 auftretenden Linienverschmälerung von -30 % für G und -15 % für F würde zwar nicht zu einer Einordnung in die Reihenfolge im Diagramm führen, jedoch paßt die Summe der Intensitäten beider Linien in das Schema.

Um sich einen Überblick über die Gestalt der Fluoreszenzspektren von K^+-dotiertem $NaNO_2$ bei verschiedenen Temperaturen machen zu können, bietet eine Relativierung der Höhen von F und G auf die Nullphononenlinien bei der gleichen Temperatur eine bessere Möglichkeit als der Bezug auf deren Höhe bei T = 4,2 K (Abb. IV.18). Da bis zum Erreichen der Maximalhöhen von F und G die vibronischen Linien bereits stark abgenommen haben, bestimmen die Fallenlinien - relativ gesehen - stärker das Erscheinungsbild des Spektrums, als es aus dem in Abb. IV.17 dargestellten absoluten Anstieg deutlich wird. Bei T = 30 K treten die Fallenlinien trotz der vergleichsweise geringen Dotierung von 0,3 Mol % um bis zu 50 % höher auf als die benachbarte Nullphononenlinie (G für n = 5, siehe auch Abb. IV.16 b). Im weiteren Temperaturverlauf nehmen zwar die absoluten Höhen von F und G stark ab, jedoch einhergehend mit einer Abschwächung der vibronischen Linien, so daß im Gesamtbild des Spektrums bei T = 70 K die Fallenlinien weiterhin deutlich hervortreten (Abb. IV.19). Wegen der temperaturbedingten Linienverbreiterung können F und G aber meist nicht mehr getrennt beobachtet werden.

Die Linie A bestimmt bei dieser Temperatur ebenfalls deutlich das Fluoreszenzspektrum, obwohl sie im Gegensatz zu F und G bereits ab T = 15 K kontinuierlich mit der Temperatur abnimmt, allerdings weniger stark als die vibronischen Linien. Die übrigen bei tiefen Temperaturen beobachteten zusätzlichen Linien sind bei T = 70 K verschwunden.

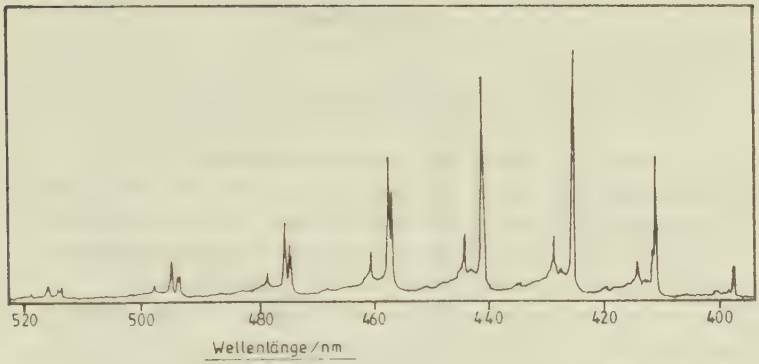

Abb. IV.19 Übersichtsfluoreszenzspektrum eines mit 0,3 Mol % K^+-dotierten $NaNO_2$-Kristalls bei T = 70 K.

f) Konzentrationsabhängigkeit

Die bisherigen quantitativen Ergebnisse gelten für das vielzitierte Beispiel eines mit 0,3 Mol % dotierten $NaNO_2$-Kristalls. Diese Dotierungshöhe stellt auch gleichzeitig in etwa eine obere Grenze für den Erhalt eines Kristalls guter Qualität dar. Höhere Dotierungen verursachen einhergehend mit einer zunehmenden Trübung der Kristalle eine starke Verbreiterung aller Linien. Aus Messungen an niedriger dotierten Kristallen läßt sich jedoch noch feststellen, daß neben einer entsprechenden Intensitätsminderung der Fallenlinien auch deren Linienbreite geringer ist. (Bei einer Dotierung von etwa 0,1 Mol % beträgt die Linienbreite von F nur 1,1 cm^{-1} gegenüber 1,5 cm^{-1} bei 0,3 Mol %). Die Dotierungshöhe hat jedoch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Lage der zusätzlichen Linien (Verschiebung unterhalb 1 cm^{-1}), so daß das Diagramm der Linienlagen in Abb. IV.10 Allgemeingültigkeit für eine Dotierung mit K^+-Ionen besitzt.

3. Phosphoreszenz von K^+-dotiertem $NaNO_2$

a) Lagen der Nullphononenlinien und der K^+-induzierten Serien

Erwartungsgemäß wird auch das Phosphoreszenzspektrum von $NaNO_2$ durch den Einbau von K^+-Ionen beeinflußt. Da in diesem Wellenlängenbereich (ab 527,3 nm) in einem statischen Spektrum zusätzlich zu den vibronischen Übergängen aus dem angeregten Triplett-Zustand auch die nicht durch Zeitauflösung getrennten Fluoreszenzlinien höherer Ordnungszahl mit ihren zugehörigen zahlreichen Fallenlinien zu finden sind, wirkt das Phosphoreszenzspektrum eines K^+-dotierten $NaNO_2$-Kristalls recht unübersichtlich. Auf die Wiedergabe eines zusammenhängenden größeren spektralen Bereiches wird daher verzichtet. Abb. IV.20 gibt einen vergleichenden Ausschnitt der näheren Umgebung der (0.3)-Phosphoreszenzlinie in einem reinen $NaNO_2$-Kristall und einem mit etwa 0,3 Mol % dotierten Kristall wieder.

Die schwachen Linien auf der langwelligen Seite der (0.3)-Nullphononenlinie im reinen $NaNO_2$-Kristall (Abb. IV.20 a) wurden auch von Hochstrasser und Marchetti /64/ beobachtet, allerdings mit wesentlich größerer Intensität. Ihre Interpretation, diese Linien seien auf eine Phononenbeteiligung zurückzuführen, wurde von Dietrich und Schmid /7/ in Frage gestellt, da diese Linien eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen und ESR-Messungen auf Fallenzustände schließen lassen.

Ein Vergleich der Lagen dieser Linien mit der von Kato /83/ untersuchten NO_3^--induzierten Emission im Fluoreszenzspektrum von $NaNO_2$ läßt die Vermutung zu, daß auch im Phosphoreszenzspektrum die Ursache für die schwachen Linien im Vorhandensein einer geringen Menge von NO_3^--Ionen zu sehen ist.

Im K^+-dotierten Kristall (Abb. IV.20 b) beobachtet man als Unterschied zum undotierten Kristall nicht eine solche Vielzahl von zusätzlichen Linien wie man sie vom Fluoreszenzspektrum kennt, jedoch fallen zwei intensive Linien auf, die mit X und (in Anlehnung an Schmid /7/) mit Z bezeichnet wurden.

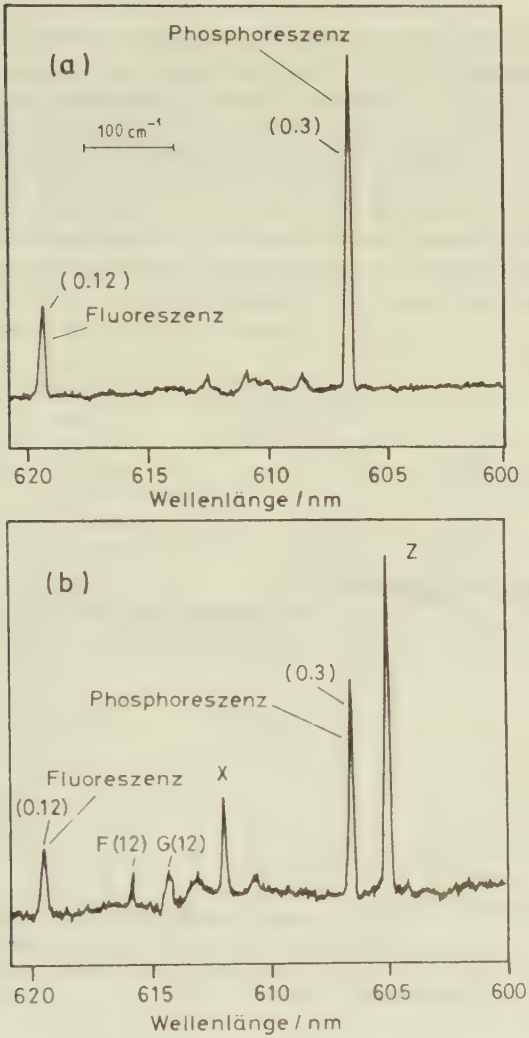

Abb. IV.20 Umgebung der (0.3)-Phosphoreszenzlinie (T = 4,2 K)
(a) reiner $NaNO_2$-Kristall
(b) dotierter $NaNO_2$-Kristall (etwa 0,3 Mol % KNO_2)

Diese beiden Linien lassen sich bei allen vibronischen Übergängen mit Ausnahme von n = 0 finden, wobei die Z-Linie stets auf der höherenergetischen Seite der Phosphoreszenzlinien liegt.

Ähnlich wie bereits bei den näher beschriebenen Serien F und G in der Fluoreszenz, nehmen die Intensitäten von X und Z mit der Quantenzahl n des benachbarten vibronischen Übergangs zu (Abb. IV.21 a-d), wobei insbesondere die Z-Linie relative Intensitäten aufweist, die in der Fluoreszenz bei gleicher Dotierungsmenge von keiner Linie erreicht wird.

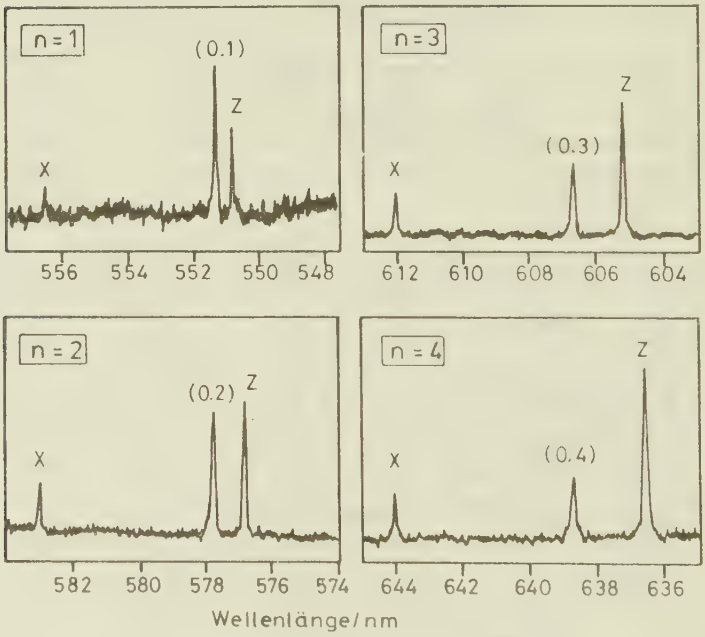

Abb. IV.21 Intensitätsverhältnisse der Linien X und Z für n = 1-4. Dotierung etwa 0,3 Mol %, T = 4,2 K.

Die Absolutlagen der Phosphoreszenzlinien, sowie der Serien X und Z sind in Tab. IV.4 bzw. Tab. IV.5 zusammengestellt, wobei die Differenz zweier benachbarter vibronischer Übergänge in guter Übereinstimmung mit den Fluoreszenzlinien Aufschluß über die Anharmonizität des Schwingungspotentials im Grundzustand gibt (vgl. Tab. IV.1).

Das Diagramm in Abb. IV.22 stellt die energetischen Abstände ΔE_n von X und Z zu den vibronischen Phosphoreszenzlinien in Abhängigkeit von n in der gleichen Weise dar, wie dies für die Linien in der Fluoreszenz (siehe Abb. IV.10) erfolgte.

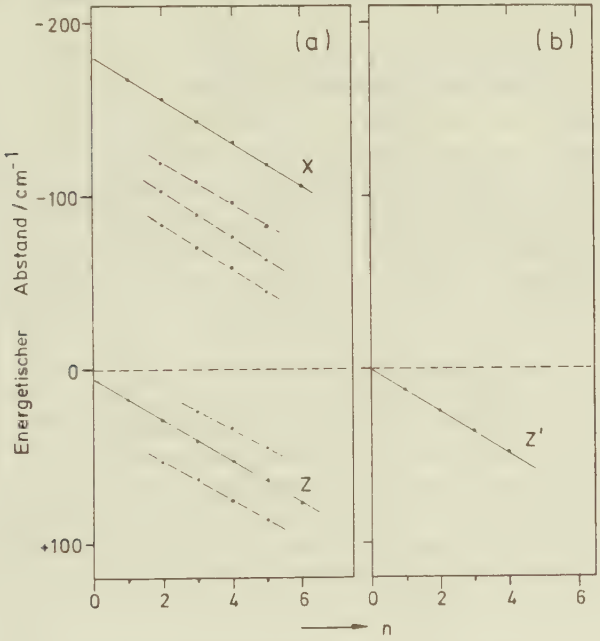

Abb. IV.22 Energetische Separation der Fallenlinien im Phosphoreszenzspektrum
(a) Abstände zu den ν_2-Schwingungslinien $n\nu_2$ (n = 1-6)
(b) Abstände zu den Kombinationslinien $\nu_1 + n\nu_2$ (n = 1-4)

Tabelle IV.4 Lagen der vibronischen Phosphoreszenzlinien $n\nu_2$ im K^+-dotierten $NaNO_2$ (0,3 Mol %)

n	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	Differenz zwischen zwei benachbarten Übergängen/cm^{-1}
0	527,28 ± 0,01	18960,0 ± 0,4	829
1	551,38 ± 0,01	18131,3 ± 0,4	828
2	577,77 ± 0,01	17303,1 ± 0,4	826
3	606,72 ± 0,02	16477,5 ± 0,6	825
4	638,70 ± 0,03	15652,5 ± 0,8	823
5	674,14 ± 0,05	14829,6 ± 1,0	821
6	713,64 ± 0,05	14008,8 ± 1,0	

Tabelle IV.5 Lagen der Serien X und Z und deren energetischer Abstand ΔE_n zu $n\nu_2$

	n	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	$\Delta E_n/cm^{-1}$	
X	1	556,52 ± 0,02	17963,8 ± 0,6	-167,5	± 0,8
	2	583,03 ± 0,02	17147,0 ± 0,6	-156,2	
	3	612,04 ± 0,03	16334,3 ± 0,8	-143,2	
	4	644,08 ± 0,03	15521,7 ± 0,8	-130,7	
	5	679,56 ± 0,05	14711,3 ± 1,0	-118,3	
	6	719,09 ± 0,05	13902,6 ± 1,0	-106,2	
Z	1	550,85 ± 0,02	18148,7 ± 0,6	+ 17,5	± 0,5
	2	576,81 ± 0,02	17331,9 ± 0,6	+ 28,8	
	3	605,22 ± 0,03	16518,3 ± 0,8	+ 40,8	
	4	636,55 ± 0,03	15705,3 ± 0,8	+ 52,8	
	5	671,25 ± 0,05	14893,4 ± 1,0	+ 63,9	
	6	709,76 ± 0,05	14085,4 ± 1,0	+ 76,6	

Neben den Serien X und Z wurden einige schwache, schwer zu lokalisierende und meist erst bei T = 20 K andeutungsweise erkennbare Linien beobachtet, deren Verbindungsgeraden im Diagramm gestrichelt dargestellt wurden. Auffällig bei diesen schwachen Linien ist der konstante energetische Abstand zu X bzw. Z.

Die erzeugenden Frequenzen für die Serien X und Z sind um

$$\Delta\nu_X = -12{,}3\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ und}$$
$$\Delta\nu_Z = -11{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$$

geringer als ν_2 (Tab. IV.6). Die Extrapolation der energetischen Abstände auf n = 0, wo beide Linien nicht beobachtet werden konnten, führt auf Serienursprünge von

$$\Delta\nu_{oo}^X = -180\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ und}$$
$$\Delta\nu_{oo}^Z = +\ 6\ \mathrm{cm}^{-1},$$

wobei der positive Wert von $\Delta\nu_{oo}^Z$ überrascht. Dabei sollte man allerdings bedenken, daß n = 0 als Übergang zwischen den Nullpunktschwingungen im angeregten Zustand und im Grundzustand zwar den Ursprung einer vibronischen Serie angibt, der rein elektronische Übergang aber zwischen den beiden Potentialminima zu sehen ist. Eine entsprechende Extrapolation auf $n = -\frac{1}{2}$ würde auf $\Delta\nu_{oo}^Z = 0\ \mathrm{cm}^{-1}$ führen (vgl. Abb. IV.22).

Tabelle IV.6 $\Delta\nu_\alpha$ (= Abweichung der erzeugenden Frequenz von ν_2) und $\Delta\nu_{oo}^\alpha$ (= auf n = 0 extrapolierter Ursprung) für die Serien X, Z und Z'.

Zum Vergleich die gleichen Parameter für die Serien A und F aus der Fluoreszenz.

Serie	$\Delta\nu_\alpha/\mathrm{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{oo}^\alpha/\mathrm{cm}^{-1}$
X	$-12{,}3 \pm 0{,}3$	-180 ± 1
Z	$-11{,}7 \pm 0{,}3$	$+\ 6 \pm 1$
Z'	$-12{,}0 \pm 0{,}5$	0 ± 2
A	$-12{,}0 \pm 0{,}2$	-218 ± 2
F	$-11{,}7 \pm 0{,}2$	$-\ 40 \pm 1$

Ein Vergleich der beiden charakterisierenden Parameter $\Delta\nu_\alpha$ und $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ für X und Z mit den in der Fluoreszenz gefundenen Serien A und F (Tab. IV.6) bietet einen Hinweis darauf, daß es sich bei den Serien X und Z in der Phophoreszenz um Übergänge in die gleichen Zustände handeln könnte: Die erzeugenden Frequenzen stimmen praktisch exakt überein, während der energetische Abstand zwischen X und Z bei n = 0 mit 186 cm^{-1} nur um 8 cm^{-1} von dem entsprechenden Abstand zwischen A und F abweicht (178 cm^{-1}).

b) Temperaturverhalten der induzierten Serien

Einen weiteren Hinweis auf den Zusammenhang zwischen den Linienpaaren X,Z und A,F erhält man neben den übereinstimmenden Linienbreiten aus der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von X und Z (Abb. IV.23). Bereits bei T = 4,2 K ist die Z-Linie bei einer Dotierung von etwa 0,3 Mol % intensiver als die (0.3)-Phosphoreszenzlinie. Mit steigender Temperatur nimmt sie weiter auf Kosten von (0.3) zu und erreicht ihr Maximum analog zu F bei etwa T = 25 K. Ab dieser Temperatur ist die (0.3)-Phosphoreszenzlinie völlig verschwunden. Die X-Linie dagegen wächst weniger stark, erreicht ihr Maximum bei etwa T = 15 K und ist bei T = 25 K bereits wieder deutlich schwächer als bei T = 4,2 K. Sie verhält sich damit analog zu A.

Der Bereich in der näheren Umgebung der nur schwach auftretenden Linien der Kombinationsschwingungen $\nu_1 + n\nu_2$, der im Fluoreszenzspektrum zwar auch einige kleine zusätzliche Linien enthält (siehe Abb. IV.5), gewinnt im Phosphoreszenzspektrum an Bedeutung. Es läßt sich eine weitere, mit n zunehmend intensive Serie Z′ finden, deren Temperaturverhalten und erzeugende Frequenz der Z-Serie entspricht. Ihre energetischen Abstände zu den Linien der Kombinationsschwingungen (Tab. IV.7) sind in Tab. IV.8 zusammengestellt und in dem Diagramm von Abb. IV.22 b dargestellt. Der auf n = 0, d.h. auf die ν_2-Schwingung extrapolierte Ursprung der Serie Z′ liegt bei 0 cm^{-1} (Tab. IV.6).

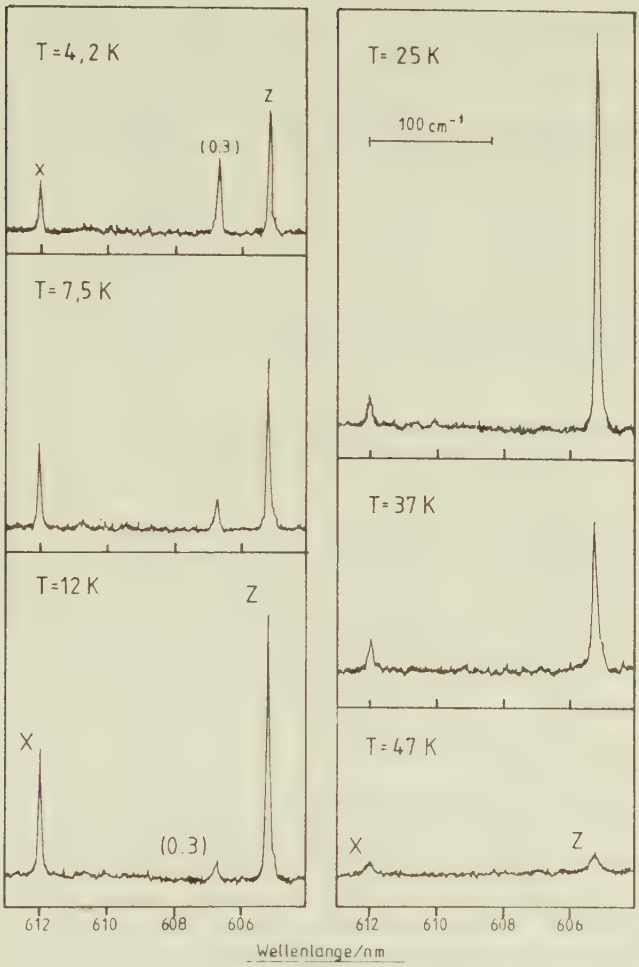

Abb. IV.23 Temperaturabhängigkeit der Linien X und Z für n = 3 (Dotierung etwa 0,3 Mol %)

Tabelle IV.7 Lagen der Kombinationslinien $\nu_1 + n\nu_2$ im Phosphoreszenzspektrum von K^+-dotiertem $NaNO_2$ (0,3 Mol %)

n	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	Differenz zu $n\nu_2/cm^{-1}$	
0	567,04 ± 0,05	17630,5 ± 1,5	1329,5	± 1,5
1	594,78 ± 0,05	16808,3 ± 1,4	1323,0	
2	625,37 ± 0,05	15986,1 ± 1,3	1317,0	
3	659,17 ± 0,05	15166,4 ± 1,2	1311,1	
4	696,77 ± 0,10	14347,9 ± 2,0	1304,6	

Tabelle IV.8 Lagen der Serie Z' und deren energetischer Abstand ΔE_n zu den Kombinationslinien $\nu_1 + n\nu_2$

n	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	$\Delta E_n/cm^{-1}$	
1	594,36 ± 0,05	16820,1 ± 1,5	11,8	± 0,5
2	624,43 ± 0,05	16010,2 ± 1,3	24,1	
3	657,64 ± 0,05	15201,7 ± 1,2	35,3	
4	694,44 ± 0,15	14396,1 ± 3,0	48,2	

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine weitere Serie im Phosphoreszenzspektrum hingewiesen, die eine mit der Temperatur abnehmende Intensität aufweist (mit W bezeichnet in Abb. IV.24). Ihr nahezu mit n konstanter energetischer Abstand von +94 cm^{-1} zu den Kombinationslinien läßt allerdings eine solche Zuordnung fraglich erscheinen.

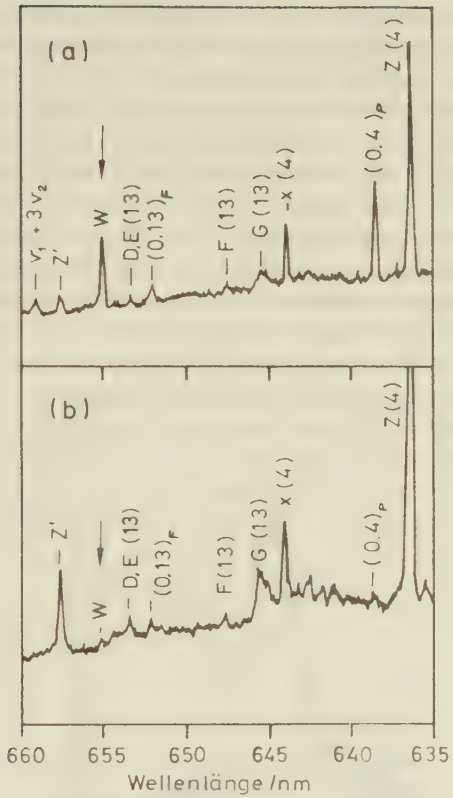

Abb. IV.24 Der Kombinationsschwingung $\nu_1 + 3\nu_2$ zuordenbare Linien Z' und W bei (a) T = 4,2 K und (b) T = 21 K.

c) Linienform der Phosphoreszenzlinien

Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch ein wesentlicher Unterschied in den Linienformen zwischen ν_2-Fluoreszenzlinien und ν_2-Phosphoreszenzlinien herausgestellt werden. Abb. IV.25 zeigt die (0.2)-Phosphoreszenzlinie eines mit etwa 0,1 Mol % K^+-dotierten $NaNO_2$-Kristalls. Im Gegensatz zu der stark ausgeprägten asymmetrischen Verbreiterung der Fluoreszenzlinie (vgl. Abb. IV.6) ist die Phosphoreszenzlinie nahezu symmetrisch mit einer Linienbreite von 1,5 cm^{-1}. Ihre leichte langwellige Asymmetrie läßt sich durch eine zweite, etwa 2,5 cm^{-1} breite Linie im Abstand von -2,2 cm^{-1} und einer nur 10%-igen Intensität anpassen.

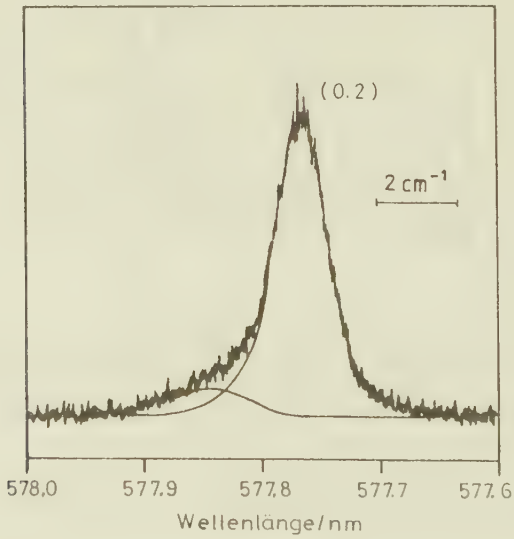

Abb. IV.25 Linienform der (0.2)-Phosphoreszenzlinie eines mit 0,1 Mol % K^+-dotierten $NaNO_2$-Kristalls bei T = 4,2 K.

4. $NaNO_2$ dotiert mit NO_3^-

Besonders einfach zu erreichen ist die Dotierung von $NaNO_2$ mit NO_3^--Ionen. Käufliches $NaNO_2$ ist bereits zu einem nicht geringen Grad mit Nitrat-Ionen verunreinigt. Zonengereinigtes Material reichert sich an Luft wiederum mit NO_3^--Ionen an. Eine gezielte Dotierung erreicht man leicht durch Zugabe von Nitraten zur $NaNO_2$-Schmelze, wobei allerdings die Kristallqualität stark beeinträchtigt wird.

In Übereinstimmung mit Kato /80,83/ wurden bei NO_3^--dotierten $NaNO_2$-Kristallen fünf induzierte Serien gefunden, deren Linien sich im Fluoreszenzspektrum auf der langwelligen Seite jeder vibronischen Linie befinden (Abb. IV.26). Ihre energetischen Abstände zu den Nullphononenlinien, deren Lagen gegenüber einem undotierten $NaNO_2$-Kristall im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert erscheinen, sowie der beiden Parameter $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ und $\Delta\nu_{\alpha}$ (α = A,...,E) stimmen gut mit den bereits von Kato bestimmten Daten überein und sind im Diagramm in Abb. IV.27 bzw. in Tab. IV.9 zusammengestellt.

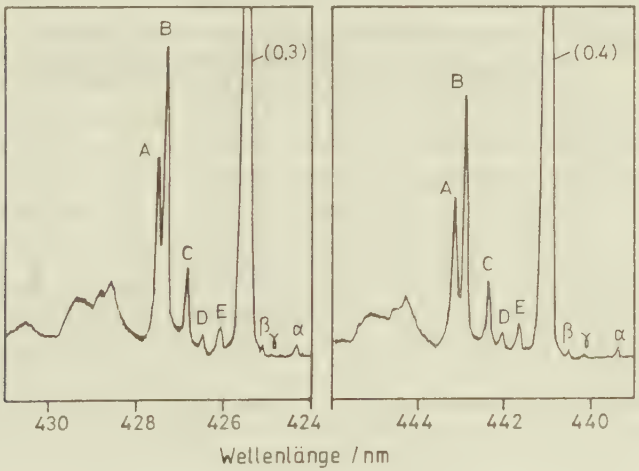

Abb. IV.26 NO_3^--induziertes Liniensystem im Fluoreszenzspektrum für $n \stackrel{\wedge}{=} 3$ und $n = 4$ (T = 4,2 K)
Bezeichnung der fünf Serien mit A-E in Anlehnung an Kato /80,83/

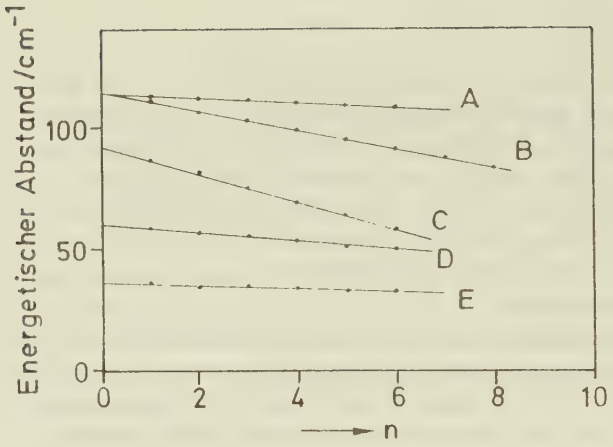

Abb. IV.27 Energetische Separation der NO_3^--induzierten Linien gegenüber den ν_2-Schwingungslinien im Fluoreszenzspektrum eines dotierten $NaNO_2$-Kristalls.

Tabelle IV.9 $\Delta\nu_\alpha$ (= Abweichung der erzeugenden Frequenz gegenüber ν_2) und $\Delta\nu_{\infty}^{\alpha}$ (= Differenz des Serienursprungs zu ν_{∞} in reinem $NaNO_2$) für die Serien α = A,...,E in einem mit NO_3^--Ionen dotierten $NaNO_2$-Kristall.

Serie α	$\Delta\nu_\alpha$ /cm^{-1}	$\Delta\nu_{\infty}^{\alpha}$ /cm^{-1}
A	-0,9 $\pm$ 0,2	-114 $\pm$ 2
B	-3,8 $\pm$ 0,2	-114 $\pm$ 2
C	-5,6 $\pm$ 0,3	- 92 $\pm$ 2
D	-1,6 $\pm$ 0,3	- 60 $\pm$ 2
E	-0,6 $\pm$ 0,3	- 36 $\pm$ 3

Die erzeugenden Frequenzen aller fünf Serien sind kleiner als die Schwingungsfrequenz ν_2 des NO_2^--Ions in $NaNO_2$, und die Serienursprünge (bzw. rein elektronischen Übergänge) liegen alle energetisch niedriger als ν_{oo} für das ungestörte NO_2^--Molekül. Die Serien A und B besitzen einen gemeinsamen Ursprung, der um $-114 \pm 2\ cm^{-1}$ gegenüber dem NO_2^--Ion vom reinen $NaNO_2$-Kristall verschoben ist.

5. $NaNO_2$ dotiert mit Li^+

Auch der Einbau von Li^+-Ionen im $NaNO_2$-Kristall erzeugte Veränderungen im optischen Spektrum, die allerdings nicht mit der selben Ausführlichkeit untersucht wurden wie das System $NaNO_2 : K^+$. Nach Vorversuchen mit verschiedenen Lithium-Verbindungen als Dotierungsmaterial (z.B. $LiNO_3$, LiCL, LiBr, $LiSO_4$), die allerdings bei der Kristallzüchtung zu keinen befriedigenden Kristallqualitäten führten, wurde zur Vermeidung von störenden Anionen das nicht käufliche $LiNO_2$ auf zwei verschiedene Arten hergestellt und zur Dotierung verwendet:

a) $KNO_2 + LiCLO_4 \rightarrow KCLO_4 + LiNO_2$

b) $Ba(NO_2)_2 + Li_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2\ LiNO_2$

Aber auch mit dem so gewonnenen $LiNO_2$ erwies sich der Einbau von Li^+-Ionen in das $NaNO_2$-Gitter als schwierig. Die Kristalle wiesen zumeist eine starke Trübung auf und erbrachten bei den spektroskopischen Untersuchungen keine befriedigenden Ergebnisse.

Wie Kristallisierversuche von geschmolzenem $NaNO_2$ mit $LiNO_2$ zwischen dünnen Quarzplatten und anschließende mikroskopische Untersuchungen zeigten, werden die Li^+-Ionen nur schwer als homogene Verteilung im $NaNO_2$-Gitter aufgenommen. Vielmehr bilden sich bevorzugt mikrokristalline Bereiche mit $LiNO_2$ aus, die das Wachstum eines dotierten Einkristalls behindern.

Die spektroskopische Untersuchung erbrachte dementsprechend - verglichen mit der K^+-induzierten Emission - nur relativ schwache, von den Li^+-Ionen verursachte Liniensysteme. Abb. IV.28 zeigt ein Übersichts-Fluoreszenzspektrum eines in der Einwaage mit 0,5 Mol % dotierten $NaNO_2$-Kristalls bei T = 4,2 K und T = 22 K.

Als wesentliches Merkmal lassen sich drei Serien feststellen (Bezeichnung mit L, M und N), deren energetische Abstände zu den Nullphononenlinien mit Werten zwischen -300 cm^{-1} und -400 cm^{-1} deutlich größer sind als dies bei den K^+-induzierten Linien beobachtet wurde. Eine weitere Serie (Bezeichnung mit 0), die erst bei Temperaturerhöhung sichtbar wird, weist eine Energieseparation von etwa -200 cm^{-1} auf. Eine Zusammenstellung der gefundenen Daten ist aus Tab. IV.10 und dem Diagramm in Abb. IV.29 zu entnehmen.

Tabelle IV.10 $\Delta\nu_\alpha$ und $\Delta\nu_{\infty}^{\alpha}$ für die Serien α = L,...,0 in einem mit Li^+-Ionen dotierten $NaNO_2$-Kristall.

Serie α	$\Delta\nu_\alpha$ /cm^{-1}	$\Delta\nu_{\infty}^{\alpha}$ /cm^{-1}
L	-8,0 $\pm$ 0,4	-420 $\pm$ 3
M	-4,4 $\pm$ 0,3	-350 $\pm$ 3
N	-4,3 $\pm$ 0,3	-313 $\pm$ 3
O	-3,4 $\pm$ 0,3	-212 $\pm$ 3

Leider wiesen alle Spektren von Li^+-dotierten $NaNO_2$-Kristallen relativ deutlich NO_3^--induzierte Linien auf, was wahrscheinlich auf unreines $LiNO_2$-Dotierungsmaterial, zum Teil aber auch auf eine ungenügende Reinheit des verwendeten $NaNO_2$-Ausgangsmaterials zurückzuführen ist. Im Bereich dieser NO_3^--Linien befinden sich noch zwei weitere schwache Li^+-induzierte Serien (in Abb. IV.28 mit Pfeilen gekennzeichnet) mit den bzgl. n nahezu

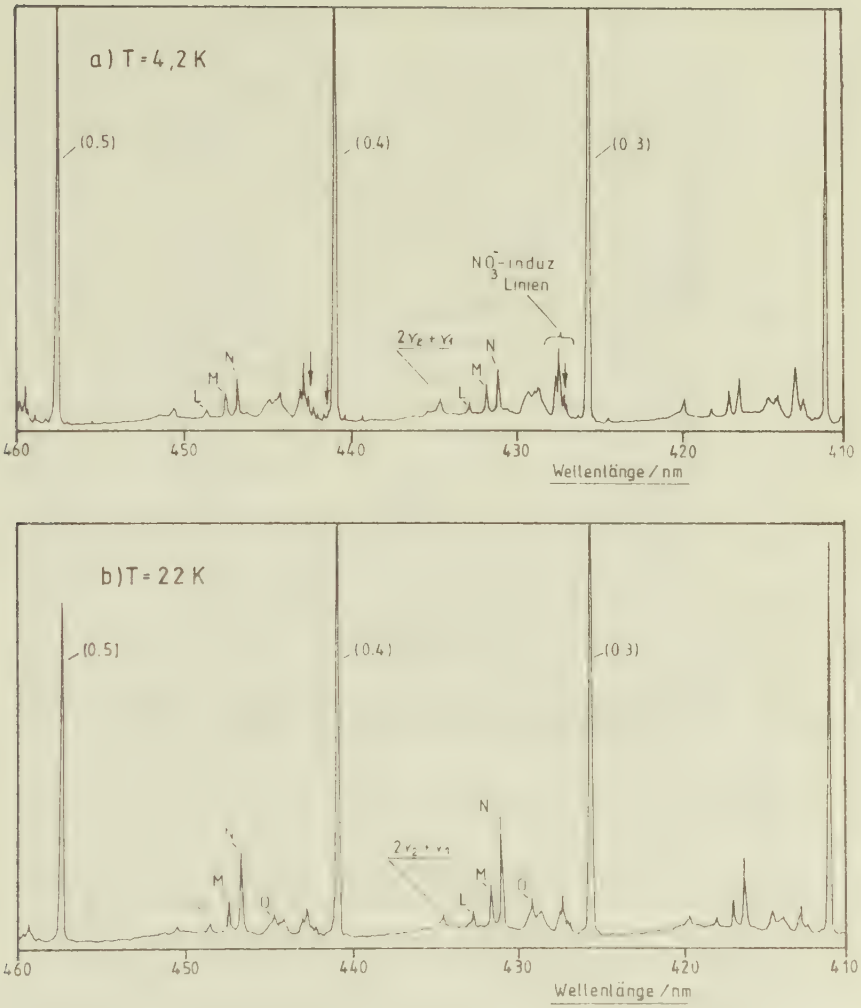

Abb. IV.28 Übersichtsfluoreszenzspektrum eines Li^+-dotierten $NaNO_2$-Kristalls bei T = 4,2 K (a) und T = 22 K (b)
Die wesentlichsten Li^+-induzierten Linien sind mit L, M, N und O bezeichnet. Weitere Li^+-induzierte Linien sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

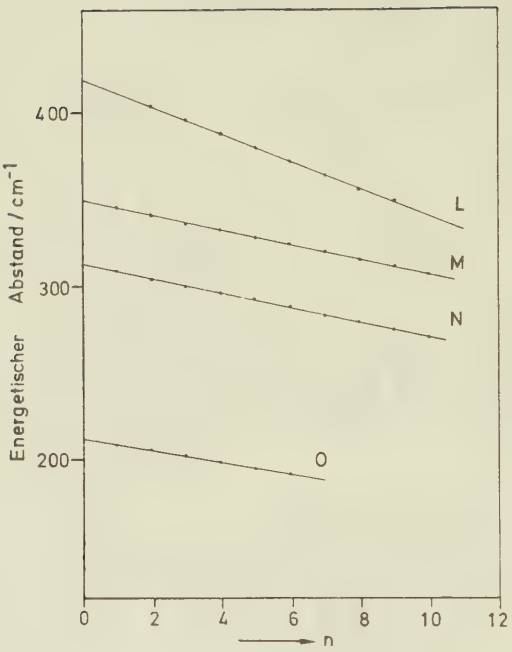

Abb. IV.29 Energetische Separation der Li^+-induzierten Linien gegenüber den ν_2-Schwingungslinien (Fluoreszenz)

konstanten Energieabständen von -82 ± 3 cm^{-1} und -19 ± 3 cm^{-1} Ob sich noch weitere Linien in diesem Bereich befinden, kann nicht mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden. Allerdings könnte es sich nur um äußerst schwache Linien handeln, da die Intensitätsverhältnisse der NO_3^--induzierten Linien A-E untereinander bei einem Li^+-freien Kristall identisch sind.

Die Li^+-induzierten Linien weisen ein unterschiedliches Temperaturverhalten auf, wobei die intensivste Linie (N) bei etwa T = 30 K maximal wird. Damit beobachtet man ein ähnliches Temperaturverhalten wie bei den K^+-dotierten Kristallen (Linien F und G).

6. $NaNO_2$ dotiert mit Ag^+

Die Dotierung von $NaNO_2$ mit $AgNO_2$ führte ebenfalls zu interessanten spektroskopischen Veränderungen gegenüber reinem $NaNO_2$. Allerdings ist die von mir verwendete Methode der Dotierung einer $NaNO_2$-Schmelze mit $AgNO_2$ ungeeignet für die Züchtung eines dotierten Kristalls wegen der thermischen Zersetzung von $AgNO_2$ zu $AgNO_3$. Entsprechend dem recht hohen Anteil an NO_3^--Ionen wirken sich diese besonders im Fluoreszenzspektrum durch ihre bereits bekannte induzierte Lumineszenz aus. Eine geeignetere Methode zur Herstellung dotierter Kristalle wäre zweifelsohne die zeitaufwendigere Methode der Lösungszüchtung unter Lichtabschluß. Dennoch konnten durch die Dotierung einer $NaNO_2$-Schmelze interessante Ergebnisse erzielt werden.

Einen Vergleich der näheren Umgebung einer Nullphononenlinie im Fluoreszenzspektrum zwischen einer Dotierung mit NO_3^--Ionen und der oben beschriebenen Dotierung mit Ag^+-Ionen zeigt Abb. IV.30 am Beispiel n = 4. Deutlich lassen sich zwei durch die Ag^+-Ionen induzierte Linien erkennen, wobei eine der beiden Serien (Q) mit der Lage von D (NO_3^-) zusammenfällt (beachte die starke relative Überhöhung von D in Abb. IV.30 b gegenüber Abb. IV.30 a) und die zweite Serie (P) einen für alle n konstanten energetischen Abstand von-64 $\pm$ 3 cm^{-1} aufweist, also eine mit ν_2 identische erzeugende Frequenz besitzt (Tab. IV.11).

Tabelle IV.11 $\Delta\nu_\alpha$ und $\Delta\nu_\infty^\alpha$ für die Ag^+-induzierten Serien α = P und Q im Fluoreszenzspektrum

Serie α	$\Delta\nu_\alpha$ / cm^{-1}	$\Delta\nu_\infty^\alpha$ / cm^{-1}
P	0 $\pm$ 0,3	-64 $\pm$ 3
Q	-2 $\pm$ 0,5	-60 $\pm$ 3

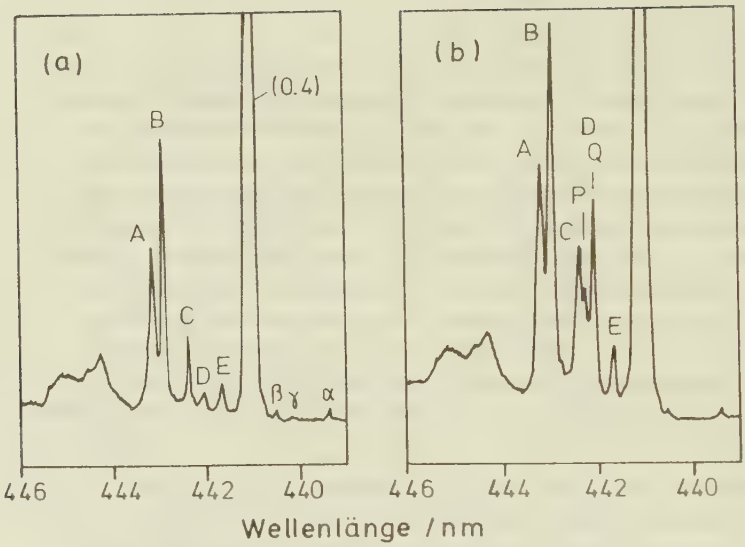

Abb. IV.30 Umgebung des (0.4)-Übergangs bei T = 4,2 K.
(a) Dotierung mit NO_3^--Ionen (Kennzeichnung mit A-E)
(b) Dotierung mit Ag^+-Ionen (Kennzeichnung mit P und Q)

Der Einfluß einer Dotierung mit $AgNO_2$ auf das Fluoreszenzspektrum äußert sich demnach in einer Doppellinien-Serie mit einem um etwa 4 cm^{-1} unterschiedlichen Serienursprung und den erzeugenden Frequenzen von 830 cm^{-1} und 828 cm^{-1}.

Bemerkenswerter ist jedoch der Einfluß der Ag^+-Ionen auf das Phosphoreszenzspektrum von $NaNO_2$ (Abb. IV.31 a-c). Neben einer auf die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführenden deutlichen Anhebung des diffusen Untergrundes sind die Nullphononenlinien der ν_2-Biegeschwingung an den von reinem $NaNO_2$ erwarteten Lagen völlig verschwunden. Stattdessen beobachtet man eine besonders bei T = 15 K stark ausgeprägte

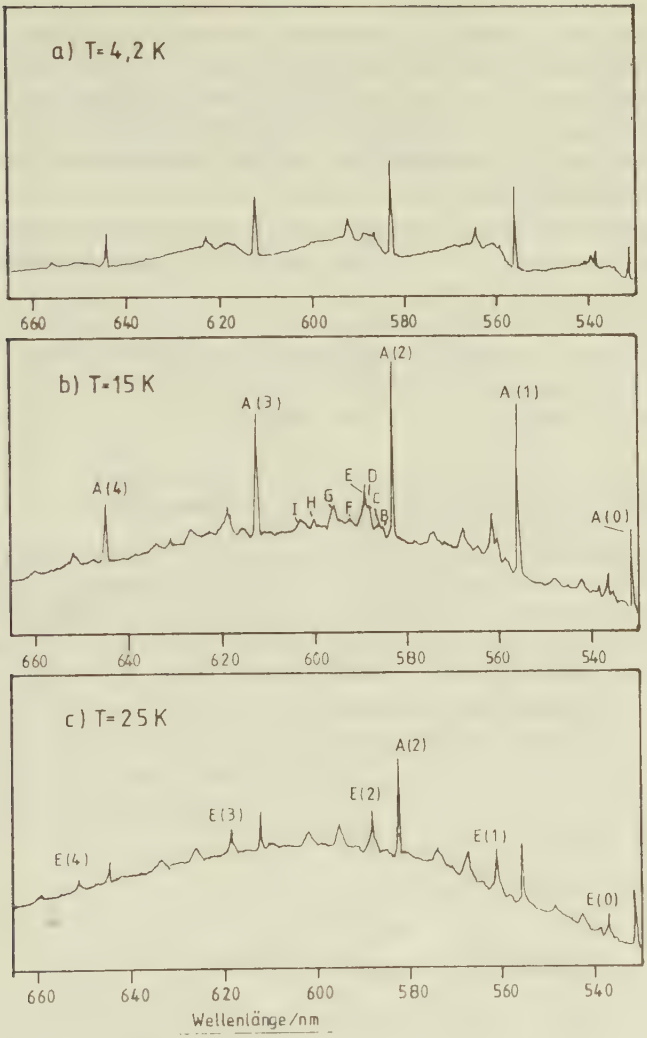

Abb. IV.31 Phosphoreszenzspektrum von $NaNO_2$, dotiert mit $AgNO_2$ bei T = 4,2 K (a), T = 15 K (b) und T = 25 K (c).

Struktur des Untergrundes mit einigen schmalen und breiten Linien, von denen die mit A bezeichnete Serie (Tab. IV.12) am ausgeprägtesten ist. Ihre erzeugende Frequenz stimmt mit der ν_2-Frequenz des NO_2^--Ions in $NaNO_2$ überein (830 $\pm$ 2 cm^{-1}), wobei jedoch der Serienursprung um 145 cm^{-1} niederenergetischer liegt als ν_{oo} in $NaNO_2$.

Die Linien der Serie A erreichen bei T = 15 K maximale Intensität (Abb. IV.31 b), während eine zweite Serie (mit E bezeichnet), deren erzeugende Frequenz mit 824 $\pm$ 2 cm^{-1} um 6 cm^{-1} geringer als ν_2 ist (Tab. IV.12), erst bei etwa T = 25 K ihr Maximum erreicht. Damit zeichnen sich mit T = 15 K und T = 25 K wie bereits bei K^+-dotiertem $NaNO_2$ zwei charakteristische Temperaturen ab.

Tabelle IV.12 Linienlagen der Serien A und E im Phosphoreszenzspektrum von Ag^+-dotiertem $NaNO_2$.

Serie	n	Wellenlänge/nm	Vakuum-Wellenzahl/cm^{-1}	Differenz zwischen zwei benachbarten Übergängen/cm^{-1}
A	0	531,33 $\pm$ 0,05	18816 $\pm$ 2	
				830
	1	555,83 $\pm$ 0,05	17986 $\pm$ 2	
				830
	2	582,71 $\pm$ 0,05	17156 $\pm$ 2	
				828
	3	612,27 $\pm$ 0,06	16328 $\pm$ 2	
				827
	4	644,92 $\pm$ 0,07	15501 $\pm$ 2	
				824
	5	681,16 $\pm$ 0,08	14677 $\pm$ 2	
E	0	536,55 $\pm$ 0,06	18632 $\pm$ 2	
				823
	1	561,35 $\pm$ 0,06	17809 $\pm$ 2	
				824
	2	588,60 $\pm$ 0,08	16985 $\pm$ 2	
				824
	3	618,60 $\pm$ 0,10	16161 $\pm$ 3	
				823
	4	651,80 $\pm$ 0,10	15338 $\pm$ 3	

Von den übrigen Serien, deren erzeugende Frequenzen alle zwischen 821 cm^{-1} und 829 cm^{-1} liegen, ist nur noch die mit H bezeichnete Serie erwähnenswert, da man ihr aufgrund des mit A identischen Temperaturverhaltens und der Energieabstände zu A Kombinationsschwingungen des Typs $(\nu_1 + n\nu_2)$ zuordnen kann. Auf eine nähere Beschreibung der wegen der teilweise erheblichen Linienbreiten nur ungenauen Daten der übrigen Serien wird verzichtet.

7. $NaNO_2$ mit weiteren Dotierungen

Auch die Dotierung von $NaNO_2$ mit Rb^+-, Ba^{2+}- und Br^--Ionen führte zu zusätzlichen Linien in den optischen Spektren, die aber zu intensitätsschwach waren, um diese Systeme weiter zu verfolgen.

Erwähnenswert bleibt noch der Einfluß von Pb^{2+}-Ionen auf das optische Spektrum von $NaNO_2$. Interessanterweise vermißt man im Phosphoreszenzspektrum das Auftreten von Nullphononenlinien, obwohl eine solche Struktur im Absorptionsspektrum zu finden ist /62/. Stattdessen beobachtet man eine wiederum durch die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung verursachte kräftige Intensitätszunahme der Phosphoreszenz, die jedoch nur eine breitbandige Struktur mit Energieabständen von 760 cm^{-1} aufweist (Abb. IV.32).

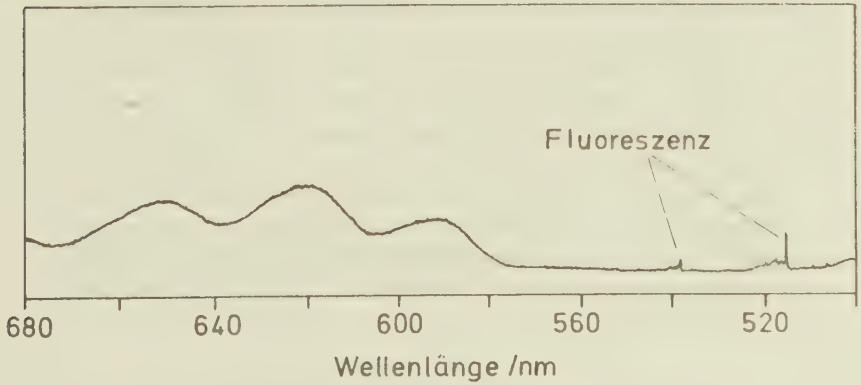

Abb. IV.32 Phosphoreszenzspektrum von $NaNO_2$: Pb^{2+} bei T = 4,2 K.

Das Fluoreszenzspektrum von $NaNO_2$: Pb^{2+} hingegen besitzt die bekannte vibronische Struktur mit zusätzlichen NO_3^--induzierten Linien, bedingt durch die Verwendung von $Pb(NO_3)_2$ als Dotierungsmaterial.

V. Diskussion

1. Exzitonenbewegung

Der Einbau von Fremdionen in $NaNO_2$-Kristalle bewirkt eine Störung derjenigen NO_2^--Ionen, die sich in der näheren Umgebung der Störstelle befinden. Da sowohl die Lage der elektronischen Niveaus als auch die Schwingungsfrequenzen des NO_2^--Ions von der Umgebung beeinflußt werden (vgl. Tab. II.4), beobachtet man in den Lumineszenzspektren dotierter Kristalle zahlreiche zusätzliche Linien von den gestörten NO_2^--Ionen. Auffällig sind hierbei die relativ hohen Intensitäten dieser induzierten Linien, die insbesondere im Falle der Dotierung mit K^+-Ionen teilweise die gleiche Größenordnung aufweisen wie die vibronischen Nullphononenlinien des ungestörten NO_2^--Ions. Die geringe Dotierung der betrachteten Systeme ließe eine weitaus geringere Intensität der induzierten Linien erwarten, wenn die Ursache für die Emission eine lokale Anregung der gestörten NO_2^--Ionen durch Eigenabsorption wäre. Die naheliegende Erklärung der intensiven Emission aus diesen Störstellen ist die, daß in $NaNO_2$ eine Übertragung der Anregungsenergie der ungestörten NO_2^--Ionen (Wirtsmoleküle) auf die gestörten Ionen (Gastmoleküle) stattfinden kann, d.h. die Anregungsenergie bleibt nicht lokalisiert, sondern der Anregungszustand in $NaNO_2$ ist exzitonischer Natur. Die bevorzugte Abstrahlung der Anregungsenergie aus dem Gastmolekül ist als "sensibilisierte Lumineszenz" von zahlreichen organischen Molekülkristallen bekannt. Nachdem bereits aus dem Auftreten von verzögerter Fluoreszenz /8,9/ und dem Fehlen der Hyperfeinstruktur /7/ auf die Existenz von Triplettexzitonen geschlossen werden konnte, liefert das Auftreten von sensibilisierter Lumineszenz in der Fluoreszenz und in der Phosphoreszenz von dotierten $NaNO_2$-Kristallen einen weiteren Beweis für die Existenz von Exzitonen sowohl im

Triplett- als auch im Singulettsystem von $NaNO_2$.

Voraussetzung für die bevorzugte Abstrahlung der Anregungsenergie aus den Gastmolekülen ist ein gegenüber den Wirtsmolekülen energetisch tiefer liegendes Anregungsniveau des Gastes, das als Fallenzustand gegenüber der Bewegung des Exzitons wirkt.

Eine schematische Darstellung der sensibilisierten Lumineszenz ist in Abb. V.1 wiedergegeben: Nachdem sich ein angeregtes Wirtsmolekül durch strahlungslose Relaxation im vibronischen Grundzustand befindet (Relaxationszeit $\approx 10^{-12}$s /82,84/), kann die Energie während der Lebensdauer des Exzitons (Fluoreszenz: $\tau \approx 7 \cdot 10^{-9}$s /82,84/, Phosphoreszenz: $\tau \approx 10^{-4}$s /7/) an benachbarte Moleküle weitergegeben werden, wobei die Art der Exzitonenbewegung und damit der Energieübertragung je nach Stärke der Kopplung der Exzitonen an Phononen als kohärente Bewegung (schwache Kopplung) oder inkohärente Bewegung (starke Kopplung) beschrieben werden kann. Trifft das Exziton bei dieser Wanderung durch den Kristall auf einen Fallenzustand, kann das Exziton eingefangen werden (Energieübertragungsrate k_{WG}). Wenn zudem die energetische Differenz ΔE_G zum Exzitonenband groß genug ist, einen thermisch aktivierten Rücksprung in das Exzitonenband zu verhindern, erfolgt der Übergang in den Grundzustand an dem lokalisierten Gastmolekül mit der Ratenkonstanten des Gastes k_G.

Die Beschreibung der Energieübertragung erfolgt durch die empirische Ratengleichung

$$\frac{dn_W}{dt} = -\frac{n_W}{\tau_W} - k_{WG} n_W \qquad (5.1)$$

mit n_W = Exzitonendichte,

wobei die Energieübertragungsrate k_{WG} experimentell aus dem

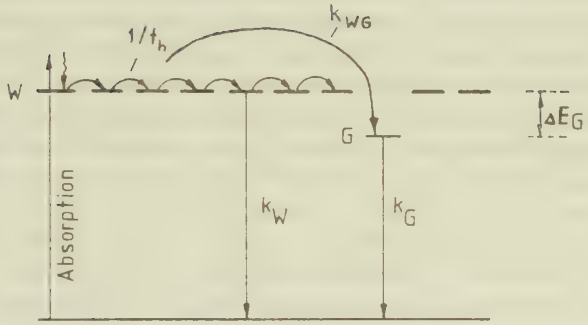

Abb. V.1 Schematische Darstellung der sensibilisierten Lumineszenz.

Für inkohärente Exzitonen kann man sich die Bewegung durch ein "Hüpfmodell" vorstellen, wobei t_h die durchschnittliche Zeit für die Energieübertragung auf das nächste Molekül bedeutet.

k_W, k_G = Ratenkonstanten des Wirtes W und des Gastes G (= reziproke Lebensdauern)

k_{WG} = Energieübertragungsrate

ΔE_G = Energiedifferenz des Gastes zum Exzitonenband des Wirtes.

Quantenstromverhältnis von Gastemission ϕ_G und Wirtsemission ϕ_W unter Kenntnis der Lebensdauer τ_W des Exzitons bestimmt werden kann /85,86/:

$$k_{WG} = \frac{1}{\tau_W} \cdot \frac{\phi_G}{\phi_W} \quad . \tag{5.2}$$

Da k_{WG} in weiten Grenzen der Konzentration der Gastmoleküle proportional ist, läßt sich k_{WG} durch

$$k_{WG} = k' c_G \tag{5.3}$$

auf eine konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate k' zurückführen (c_G = dimensionslose Konzentration der Gastmoleküle

(in Mol pro Mol)). Der reziproke Wert $1/k'$ gibt grob gesprochen die gesamte Einfangzeit des Exzitons an, die man sich in einer vereinfachten Form zusammengesetzt denken kann aus der Zeit, die das Exziton benötigt, um in den Einflußbereich der Falle zu gelangen (Bewegungsrate M) und der eigentlichen Einfangzeit an der Falle (Einfangrate C). In dieser Vorstellung gilt:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{M} + \frac{1}{C} \quad . \tag{5.4}$$

In den meisten Arbeiten, die sich mit der Untersuchung der sensibilisierten Lumineszenz beschäftigen /85-90/, wurde mehr oder weniger stillschweigend die Annahme gemacht, daß der Einfangprozeß sehr rasch im Vergleich zum Bewegungsprozeß abläuft, daß die Effektivität der Energieübertragung also "bewegungsbegrenzt" ist. Erst durch widersprüchliche Beobachtungen bei der Untersuchung der sensibilisierten Fluoreszenz und der Exziton-Exziton-Annihilation in Naphthalin und Anthrazen /91,92/ wurde klar, daß die Verhältnisse in diesen Kristallen gerade umgekehrt sind, nämlich der Bewegungsprozeß sehr viel schneller abläuft als der Einfangprozeß. Neue Experimente mit der Technik der transienten Gitter /93/ haben zudem zu der Erkenntnis geführt, daß Singulettexzitonen in Anthrazen einen erstaunlich hohen Kohärenzgrad besitzen /94/. Bei 1,8 K haben die Exzitonen in reinen Anthrazen-Kristallen Kohärenzlängen von über 1000 Gitterkonstanten.

In $NaNO_2$ liegen die Verhältnisse wesentlich anders, einerseits wegen des heteropolaren Bindungscharakters, andererseits weil man aufgrund der Kristallstruktur eine stark anisotrope, weitgehend eindimensionale Exzitonenbewegung erwartet. Die Dimensionalität der Exzitonenbewegung beeinflußt aber die Bewegungsrate sehr stark /86,91,92/. Im folgenden soll versucht werden, Informationen darüber zu gewinnen, welcher der beiden Prozesse für die Effektivität der Energieübertragung in $NaNO_2$ begrenzend ist.

Beim Studium der sensibilisierten Fluoreszenz in $NaNO_2$ erwies sich eine Dotierung von K^+-Ionen als besonders wirksam für die Fallenerzeugung. Trotz des mit 1,33 Å wesentlich größeren Ionenradius gegenüber Na^+ mit 0,98 Å werden Kalium-Ionen bis zu einer Konzentration von 1 Mol % in der Schmelze gut im $NaNO_2$-Gitter eingebaut. Das Fluoreszenzspektrum von dotierten Kristallen wird wie das von reinem $NaNO_2$ charakterisiert durch die ν_2-Biegeschwingung des NO_2^--Ions, wobei im dotierten Kristall (0,3 Mol %) der (0.0)-Übergang der gestörten Fluoreszenz um etwa 0,6 cm^{-1} zu kleineren Energien verschoben ist.

Die Intensität ϕ_W der Singulett-Exzitonenlinien nimmt im betrachteten Temperaturvergleich ($T \leq 55$ K) näherungsweise exponentiell ab (Abb. V.2). Die Temperaturabhängigkeit läßt

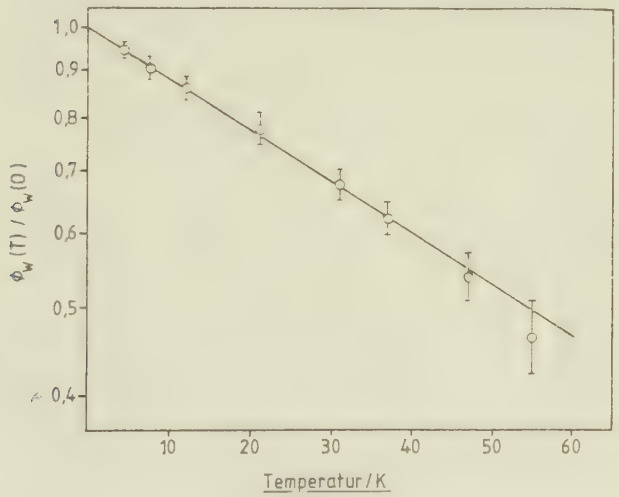

Abb. V.2 Exponentieller Temperaturverlauf der Singulett-Exzitonenintensität $\phi_W(T)$, normiert auf $\phi_W(0)$.
(Fläche der Nullphononenlinien ohne Phononenseitenbanden).

sich anpassen durch

$$\Phi_W(T) = \Phi_W(0) \cdot \exp(-aT) \text{ mit } a = 0{,}0128\ K^{-1}.$$

Der qualitative Temperaturverlauf des Intensitätsverhältnisses von Gastfluoreszenz Φ_G zu Wirtsfluoreszenz Φ_W (und damit der Energieübertragungsrate) wurde stellvertretend für die gesamte Fluoreszenzintensität am Beispiel des (0.5)-Übergangs bestimmt (Abb. V.3). Hierbei wurden nur die beiden intensivsten Fallenlinien F und G (vgl. Abb. IV.9 a-d) herangezogen. Die Beschränkung auf n = 5 ist hinreichend für eine qualitative Darstellung des Intensitätsverhältnisses, da das Temparaturverhalten sowohl der Singulettexzitonen als auch der Fallenlinien für alle n im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch ist (vgl. hierzu Abb. IV.18 a-b, wo die Höhen von F und G in bezug zur Höhe der Exzitonenlinien dargestellt sind).

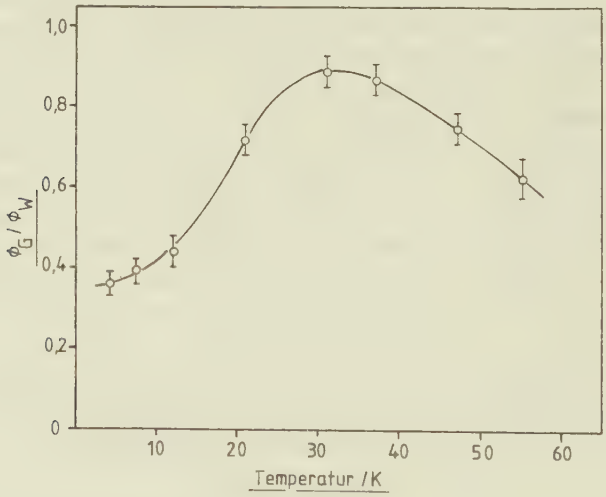

Abb. V.3 Qualitativer Temperaturverlauf des Intensitätsverhältnisses von Gastfluoreszenz Φ_G zu Wirtsfluoreszenz Φ_W für n = 5.
(Berechnung aus den Flächen der beiden intensivsten Fallenlinien F und G und der Exzitonenlinie)
Konzentration: 0,3 Mol % KNO_2 in der Schmelze

Wie aus Abb. V.3 zu entnehmen ist, steigt das Intensitätsverhältnis ϕ_G/ϕ_W stark mit der Temperatur an und erreicht bei $T \approx 30$ K ein Maximum. Die Verschiebung des Maximums zu T = 30 K gegenüber T = 25 K für die maximale Fallenemission (absolut betrachtet) kommt durch die gleichzeitige Abnahme von ϕ_W zustande. Man beobachtet damit qualitativ das gleiche Temperaturverhalten wie für die Z-Linie bei der sensibilisierten Phosphoreszenz (Abb. V.4). Für die Abnahme der Intensität der Fallenemission nach Erreichen des Maximums können in beiden Fällen im wesentlichen drei mit der Temperatur zunehmende Prozesse verantwortlich gemacht werden:

1.) Verringerung der freien Weglänge der Exzitonen durch zunehmende Streuung an Gitterphononen

2.) Thermisch aktivierte Rücksprünge der am Gastmolekül eingefangenen Exzitonen in das Exzitonenband und

3.) stärkere strahlungslose Desaktivierung bei höheren Temperaturen.

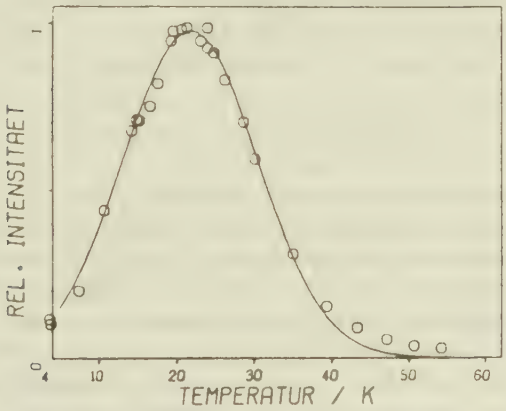

Abb. V.4 Temperaturabhängigkeit der Z-Linie für n = 1, entnommen aus Ref. /9/, zu vergleichen mit Abb. IV.23.

Neben der sensibilisierten Lumineszenz ist die Beobachtung von verzögerter Fluoreszenz /8,9/ ein weiteres Kriterium für einen Energietransport über Exzitonen. Man versteht darunter das Auftreten von Fluoreszenzstrahlung nach Anregung in das energetisch tiefere Triplett-Exzitonenband. Die für eine Anregung in das Singulett-Exzitonenband nötige Energie kommt durch das Zusammentreffen zweier Triplettexzitonen zustande (Annihilation). Die Beschreibung der Dynamik dieses Prozesses ist ähnlich wie bei der sensibilisierten Lumineszenz /86/. Die analogen Gleichungen zu (5.1) und (5.4) lauten:

$$\frac{dn_W}{dt} = -\frac{n_W}{\tau_W} - \gamma n_W^2 \qquad (5.5)$$

$$\frac{1}{\gamma'} = \frac{v}{\gamma} = \frac{1}{M} + \frac{1}{B} \qquad (5.6)$$

Hierbei bedeuten neben den bereits bekannten Größen:

γ = Annihilationskonstante
v = Volumen pro Molekül
(für $NaNO_2$ = $\frac{1}{2}$ Elementarzelle)
B = Vernichtungsrate (bzw. 1/B = Zeit für den reinen Prozeß der Annihilation zweier Exzitonen.

Bei der verzögerten Fluoreszenz von $NaNO_2$ (Abb. V.5) beobachtet man ein sehr ähnliches Temperaturverhalten wie bei der sensibilisierten Phosphoreszenz (Abb. V.4). Damit zeigen die Annihilationskonstante und die Energieübertragungsrate in $NaNO_2$ eine analoge Temperaturabhängigkeit - ganz im Gegensatz zu den Beobachtungen bei organischen Molekülkristallen. Da die Glgn. (5.4) und (5.6), die weitgehend unabhängig vom verwendeten Modell theoretisch exakt im Rahmen der generalisierten "master equation" hergeleitet werden können /86/,beide die Größe 1/M enthalten, spricht die analoge

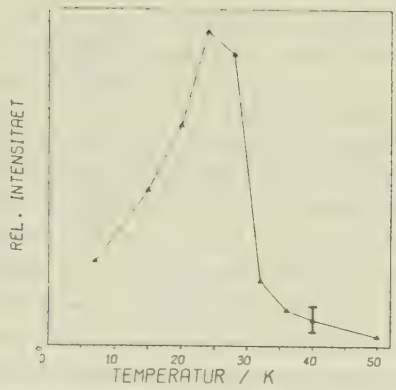

Abb. V.5 Temperaturabhängigkeit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz von $NaNO_2$, entnommen aus Ref. /9/.

Temperaturabhängigkeit von k' und γ dafür, daß im Fall der Triplettexzitonen in $NaNO_2$ die Exzitonenbewegung überwiegend bewegungsbegrenzt ist - im Gegensatz zu den Singulettexzitonen in Naphthalin oder Anthrazen, wo die Exzitonenbewegung überwiegend einfangbegrenzt ist.

Wie der Anstieg sowohl von sensibilisierter Fluoreszenz als auch von sensibilisierter Phosphoreszenz bis $T \approx 30$ K zeigt (Abb. V.3 und V.4), wird die Beweglichkeit von Singulett- und Triplettexzitonen in $NaNO_2$ in ähnlicher Weise thermisch aktiviert. Die Ursache für die Beweglichkeit von Exzitonen ist in der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen zu sehen, wobei ein wesentlicher Unterschied in der Art der Wechselwirkung zwischen Singulett- und Triplettzuständen besteht: Für Singulettzustände ist die Coulombwechselwirkung dominant, die einem direkten Dipolübergang von Molekül zu Molekül entspricht und eine relativ große Reichweite besitzt. Die Austauschwechselwirkung, die von der räumlichen Überlappung der

Wellenfunktionen abhängt und wegen der Abnahme der Wellenfunktionen mit zunehmendem Abstand vom Molekül nur auf nächste Nachbarn begrenzt ist, spielt bei Singulettzuständen nur eine untergeordnete Rolle. Dagegen stellt sie bei Triplettzuständen wegen fehlender Coulombwechselwirkung (verbotener Übergang vom Triplettzustand in den Grundzustand) den wichtigsten Wechselwirkungsterm dar. Dieser unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismus macht den steileren Anstieg in der sensibilisierten Phosphoreszenz (Abb. V.4) gegenüber der sensibilisierten Fluoreszenz (Abb. V.3) verständlich.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit scheint es plausibel, daß zumindest bei nicht sehr tiefen Temperaturen $NaNO_2$ als ein System mit einer eher inkohärenten Exzitonenbewegung anzusehen ist und das in Abb. V.1 skizzierte Hüpfmodell eine gute Beschreibung des Energietransportes darstellt. Die Energie wird schrittweise jeweils an ein benachbartes Molekül weitergegeben und bleibt zwischen den Sprüngen an einem Gitterplatz lokalisiert. Dieses statistische Hüpfen der Exzitonen läßt sich in allgemein üblicher Form durch eine Bewegungsgröße wie die Diffusionskonstante D beschreiben, die sich aus k_{WG} und γ ableiten läßt:

$$\gamma = v\gamma' = 8\pi R_d D \qquad (5.7)$$

$$k = c_G k' = 4\pi R_c D \left(\frac{c_G}{v}\right) \qquad (5.8)$$

Hierbei bedeuten R_d und R_c die Einfangradien für den Prozeß der Annihilation bzw. des Einfangs durch eine Falle. Sie können in der Größenordnung einer Gitterkonstanten angenommen werden.

Aus den Meßdaten von $NaNO_2$ lassen sich im folgenden einige Größen abschätzen: Nach (5.2) und (5.3) läßt sich aus der statischen Messung des Intensitätsverhältnisses ϕ_G/ϕ_W die konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate k' bestimmen durch

$$k' = \frac{1}{c_G \tau_W} \frac{\Phi_G}{\Phi_W} \quad . \tag{5.9}$$

Für die sensibilisierte Phosphoreszenz erhält man als Abschätzung für k' bei T = 4,2 K durch die Intensitätsverhältnisse aus Abb. IV.21 unter Berücksichtigung der Franck-Condon-Faktoren /59/

$$k'_{\text{Triplett}} \approx 5 \cdot 10^6 s^{-1} ,$$

wobei als Konzentration c_G die Einwaage von KNO_2 bei der Kristallzucht eingesetzt wurde, da die eher kleinere tatsächliche Konzentration der Meßprobe nicht experimentell ermittelt wurde.

Nach Kenkre /86,91,92/ läßt sich die Bewegungsrate M für eine 1-, 2- und 3-dimensionale Exzitonenbewegung abschätzen durch

$$M \approx \left(\frac{4F}{\tau_W} \right)^{1/2} \qquad \text{(1-dimensional)}, \tag{5.10a}$$

$$M \approx \frac{4\pi F}{\ln(32F\tau_W)} \qquad \text{(2-dimensional)}, \tag{5.10b}$$

$$M \approx 4F \qquad \text{(3-dimensional)}, \tag{5.10c}$$

wobei F die Hüpfrate bzw. die reziproke Hüpfzeit $1/t_h$ des Exzitons bedeutet. Glgn. (10 a-c) sind näherungsweise Resultate für den praktisch immer erfüllten Grenzfall $F\tau_W \gg 1$. Die durchschnittliche Hüpfzeit t_h wurde von Dietrich und Schmid /7/ aus ESR-Messungen zu $t_h \approx 10^{-9}$s abgeschätzt, so daß das Triplettexziton während seiner Lebensdauer von $\tau_W \approx 10^{-4}$s ungefähr 10^5 Sprünge ausführt, die Bedingung $F\tau_W \gg 1$ also gut erfüllt ist. Man erhält aus (5.10):

$$M \approx 6{,}3 \cdot 10^{6}\ s^{-1} \qquad \text{(1-dimensional)},$$

$$M \approx 8{,}4 \cdot 10^{8}\ s^{-1} \qquad \text{(2-dimensional)},$$

$$M \approx 4{,}0 \cdot 10^{9}\ s^{-1} \qquad \text{(3-dimensional)}.$$

Der für den eindimensionalen Fall bestimmte Wert von M stimmt recht gut mit dem experimentellen Wert von k' überein. In den Fällen höherer Dimensionalität ist der aus den Spinresonanzdaten abgeleitete Wert von M erheblich größer. Wenn man aufgrund der gleichartigen Temperaturabhängigkeit von k' und γ' annimmt, daß die Energieübertragung in $NaNO_2$ bewegungsbegrenzt ist, so kann man demnach wegen der Übereinstimmung an k' und M im eindimensionalen Fall schließen, daß die Triplettexzitonenbewegung überwiegend eindimensional erfolgt, wie dies auch aufgrund der Kristallstruktur zu erwarten ist.

Aus den Daten der sensibilisierten Fluoreszenz läßt sich analog die Energieübertragungsrate k' bei T = 4,2 K abschätzen zu

$$k'_{\text{Singulett}} \approx 1{,}4 \cdot 10^{10}\ s^{-1}.$$

Da man auch bei den Singulettexzitonen in $NaNO_2$ von einer Bewegungsbegrenzung ausgehen kann, sollte wiederum $M \approx k'$ sein, und man erhält unter der Annahme einer eindimensionalen Bewegung aus (5.10a):

$$F_{\text{Singulett}} \approx 3{,}4 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$$

$$\text{bzw. } t_h(\text{Singulett}) \approx 3 \cdot 10^{-12}\ s.$$

Damit wären die Singulettexzitonen etwa 3 Größenordnungen schneller als die Triplettexzitonen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die experimentellen Resultate dafür sprechen, daß die Exzitonenbewegung in $NaNO_2$ bewegungsbegrenzt und eindimensional ist. Die aus den Meßdaten abgeschätzten Größen sind in Tab. V.1 nochmals gegenübergestellt.

Tabelle V.1 Abschätzungen für die Energieübertragungsrate k', die Hüpfrate F, die durchschnittliche Hüpfzeit t_h und die Zahl n der Sprünge des Exzitons während seiner Lebensdauer.

	Singulett	Triplett
k'	$1{,}4 \cdot 10^{10}\ s^{-1}$	$5 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$
F	$3{,}4 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$	$1 \cdot 10^{9}\ s^{-1}$
t_h	$2{,}9 \cdot 10^{-12}$ s	$1 \cdot 10^{-9}$ s
n	$2{,}4 \cdot 10^{3}$	$1 \cdot 10^{5}$

2. Fallenzustände

Unter der Annahme, daß im Kristallverband alle Moleküle den gleichen Grundzustand besitzen, also sowohl die ungestörten als auch die gestörten NO_2^--Ionen, geben die im Abschnitt IV für die verschiedenen dotierten $NaNO_2$-Kristalle bestimmten Werte für $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ direkt die energetische Verschiebung der angeregten Niveaus von gestörten NO_2^--Ionen gegenüber den ungestörten NO_2^--Ionen an (Abb. V.6). Damit diese gestörten Zustände als Fallenzustände für die Exzitonen wirken, müssen sie energetisch abgesenkt sein, da sonst die Exzitonen an diesen Zuständen nur gestreut würden und keine bevorzugte Emission aus den Fallenzuständen beobachtet würde. Dementsprechend ist die spektrale Lage aller beobachteten Linien der sensibilisierten Lumineszenz auf energetisch tiefer liegende Anregungsniveaus zurückzuführen, und die Fallentiefen sind durch die Werte von $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ gegeben (vgl. die auf n = 0 extrapolierten Werte in den Diagrammen von Abb. IV.10, IV.22, IV.27 und IV.29, bzw. die entsprechenden Tabellen).

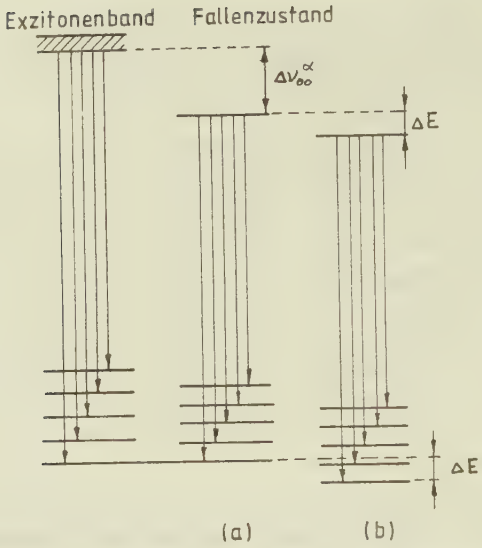

Abb. V.6 Schematische Darstellung der Fallenemission.

(a) Annahme von identischem Grundzustand aller Moleküle.

(b) Annahme einer zusätzlichen Absenkung von angeregtem Zustand und Grundzustand des gestörten NO_2^--Ions.

Erläuterungen im Text.

Eine Ausnahme bildet die intensive Z-Serie in der Phosphoreszenz von K^+-dotiertem $NaNO_2$, für die ein Wert von + 6 cm^{-1} ermittelt wurde. Bedenkt man, daß man bei der Bestimmung der $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$-Werte immer den Energieabstand zwischen den Nullpunktschwingungen (n = 0) im angeregten Zustand und im Grundzustand berücksichtigt, müßte man zur Ermittelung des rein elektronischen Energieabstandes der entsprechenden Potentialminima auf $n = -\frac{1}{2}$ extrapolieren. In diesem Fall erhält man $\Delta\nu_{oo}^{Z} = 0\ cm^{-1}$, was aber noch immer nicht befriedigend ist für

die Interpretation als Fallenzustand. Da man in der optischen Spektroskopie aber immer nur Energiedifferenzen mißt zwischen zwei Zuständen, erhält man keine Aussage über die Absolutlage des Grundzustandes. Insofern spricht nichts dagegen, daß auch der Grundzustand des gestörten Ions abgesenkt ist gegenüber dem Grundzustand der Wirtsmoleküle. Dies bedeutet, daß die Frequenzen, die aus den Messungen erhalten wurden, nicht direkt die Fallentiefe angeben, sondern sowohl der angeregte Zustand als auch der Grundzustand können um eine weitere Energie ΔE abgesenkt sein (Abb. V.6). Unter dieser Annahme beträgt die Fallentiefe $\Delta\nu_{oo}^{\alpha} + \Delta E$, wobei der Wert von ΔE aus spektroskopischen Messungen nicht zugänglich ist.

Bei allen unterschiedlichen Dotierungen wurden mehrere induzierte Liniensysteme beobachtet, wobei die Vielzahl besonders groß im Fluoreszenzspektrum von K^+-dotiertem $NaNO_2$ ist. Der Einbau von fremden Ionen in die $NaNO_2$-Kristalle ruft bei den NO_2^--Ionen in deren näheren Nachbarschaft unterschiedlich starke Störungen hervor, je nach Abstand und Lage der NO_2^--Ionen zu den Störstellen. Bei der Dotierung mit Kationen kann man annehmen, daß diese den Platz eines Na^+-Ions einnehmen. Unter Berücksichtigung der Geometrie eines $NaNO_2$-Moleküls (vgl. Abb. II.2) und der räumlich stark eingeschränkten Bewegungsfreiheit der von 6 Na^+-Ionen umgebenen NO_2^--Ionen ist es verständlich, daß insbesondere die Ersetzung von Na^+-Ionen durch K^+-Ionen (Ionenradius 1,33 Å gegenüber 0,98 Å) eine weitreichende Störung im Gitter hervorruft, die eine Vielzahl verschiedener Fallenzustände bewirkt. Die Tatsache, daß man eine Fluoreszenzstrahlung aus allen diesen gestörten NO_2^--Ionen beobachtet, bietet einen Hinweis auf eine eindimensionale Exzitonenbewegung in $NaNO_2$, da man sonst annehmen könnte, daß das Exziton vom tiefsten Fallenzustand eingefangen wird und die weniger tiefen Fallenzustände nur als "Zwischenstation" dienen.

Die Fallenemission läßt sich in allen Fällen zu Serien ordnen, die den Übergängen in die vibronischen Niveaus der ν_2-Schwingung (bzw. der Kombinationsschwingung $n\nu_2 + \nu_1$) entsprechen. Dabei beobachtet man ausnahmslos kleinere erzeugende Frequenzen ($\Delta\nu_\alpha < 0$) als für die ν_2-Biegeschwingung der ungestörten NO_2^--Ionen in $NaNO_2$. Diese Änderung der ν_2-Schwingungsfrequenz ist auf eine geänderte Geometrie der gestörten NO_2^--Ionen zurückzuführen.

Wie insbesondere in dem ausführlicher untersuchten K^+-dotierten System, aber auch bei anderen Dotierungen festgestellt wurde, nimmt die Intensität der Fallenlinien relativ zu den Exzitonenlinien mit der vibronischen Quantenzahl n zu. Diese Beobachtung wird am besten anhand des Konfigurationskoordinatenmodells verständlich (Abb. II.12): Ist die Änderung des Kern-Gleichgewichtsabstandes im angeregten Zustand größer als für die ungestörten NO_2^--Ionen, kommt es zu einer Verschiebung des Maximums der Übergangswahrscheinlichkeiten (Franck-Condon-Faktoren) zu höheren Quantenzahlen.

Die Temperaturabhängigkeit der Fallenemission weist charakteristisch für alle näher untersuchten dotierten Systeme Maxima bei T = 15 K oder T = 25 K auf (Tab. V.2). Dabei läßt sich kein Zusammenhang dieser beiden Temperaturen mit der Verschiebung des (0.0)-Übergangs erkennen.

Für die Abnahme der Fallenemission nach Erreichen der Maxima sind ohnehin vermutlich eher Streuprozesse der Exzitonen an Phononen verantwortlich als eine thermische Entleerung der Fallenzustände. Ebenso spielt für die thermische Aktivierung der Exzitonenbewegung nur die Wechselwirkung der Moleküle eine Rolle und nicht die Fallentiefe.

Tabelle V.2 Beispiele für Temperaturen T_{max} maximaler Fallenemission für Fallentiefen $\Delta\nu_{oo}^{\alpha}$ in verschiedenen dotierten Kristallen.

Dotierung	T_{max}/K	Serie α	$\Delta\nu_{oo}^{\alpha}/cm^{-1}$
K^+	15	A	- 218
	15	X	- 180
	25	F	- 40
	25	G	- 69
	25	Z	+ 6
Ag^+	15	A	- 145
	25	E	- 329

3. Linienformen

Die Fluoreszenzlinien (0.n), die den Übergängen der ungestörten NO_2^--Ionen aus dem angeregten Singulettzustand $^1B_1$ in die vibronischen Niveaus der ν_2-Biegeschwingung im Grundzustand $^1A_1$ entsprechen, weisen bei tiefen Temperaturen eine stark asymmetrische Form auf (vgl. Abb. IV.2), die charakterisiert wird durch einen schmalen kurzwelligen Linienanteil (Linienbreite etwa 2 cm^{-1}) und einen breiteren, strukturierten langwelligen Linienanteil. Eine zunehmende Symmetrisierung beobachtet man erst bei höheren Temperaturen (vgl. Abb. IV.3 a-h). Dagegen sind die entsprechenden Phosphoreszenzlinien bereits bei tiefen Temperaturen nahezu symmetrisch (vgl. Abb. IV.25).

Die Asymmetrie der Linienform der Fluoreszenzlinien kann möglicherweise durch Berücksichtigung der Exzitonendispersion erklärt werden, analog zu den Überlegungen von Fayer und

Harris /95,96/ bzw. Botter et al /97/, mit denen diese Autoren die Linienform der Nullfeld-Spinresonanzlinien von eindimensionalen Triplett-Exzitonen in Tetrachlorbenzol gedeutet haben. In eindimensionalen Systemen mit einer Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn ist die Dispersionsrelation gegeben durch

$$\mathcal{E}(k) = E_o + 2\beta \cos ka, \qquad (5.11)$$

wobei a der Abstand zwischen 2 Molekülen ist und β die Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen beschreibt (Abb. V.7). Nach dem optischen Übergang in das Exzitonenband existieren zunächst nur Zustände mit k = o. Eine Besetzung der Zustände mit k ≠ o erfolgt durch die thermisch zunehmende Streuung der Exzitonen an Phononen, wobei die Zustandsdichte bei k = o und am Zonenrand ($k = \pi/a$) maximal ist. Die Abgabe der Anregungsenergie beim Übergang in den

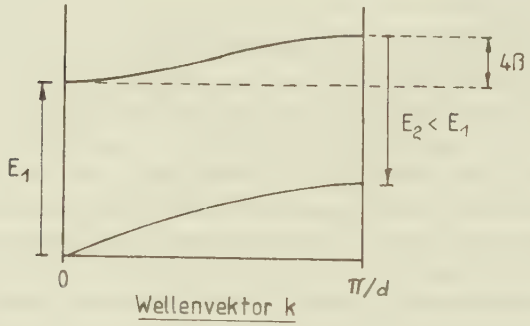

Abb. V.7 Vereinfachte Darstellung einer möglichen Dispersionsrelation für die Singulettexzitonen und deren Kopplung an akustische Phononen beim Übergang in den Grundzustand.

Grundzustand kann bei Exzitonen mit $k \neq o$ nur durch Kopplung an Phononen stattfinden, wobei zur Deutung der schwachen Rotverschiebung gegenüber dem Übergang bei $k = o$ akustische Phononen in Betracht kommen.

Diese Überlegung würde die Zusammensetzung der Exzitonenlinie bei tiefen Temperaturen aus hauptsächlich zwei Anteilen erklären und die bei Temperaturerhöhung zunehmende Intensitätsverschiebung ins Langwellige verständlich machen. Dennoch ist die alleinige Deutung der Linienform durch die Exzitonenbandstruktur unbefriedigend, da sie nicht die zusätzlich vorhandene Strukturierung der Linien erklären kann. Es ist allerdings klar, daß für Singulettexzitonen die Dispersionsrelation (5.11) die Wirklichkeit nur unvollständig beschreibt, da sie unter Annahme der Beschränkung der Wechselwirkung nur auf nächste Nachbarn hergeleitet wird. Bei längerreichweitigen Wechselwirkungen, wie sie bei Singulettexzitonen vorliegen, ergibt sich eine kompliziertere Dispersionsrelation, die aber für $NaNO_2$-Singulettexzitonen noch nicht bekannt ist. Eine genauere Analyse der Form der Exzitonenlinien wird zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit vorgenommen /98/.

Ganz im Gegensatz zu den Exzitonenlinien sind alle Fallenlinien symmetrisch mit einer typischen Linienbreite von 2 cm^{-1}. Dies verwundert nicht, da es sich bei den Fallenlinien um Übergänge aus lokalisierten Zuständen handelt, die nicht wie die Kristallzustände eine Bandstruktur besitzen.

VI. Zusammenfassung

Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von reinen und dotierten $NaNO_2$-Kristallen wurden mit hochauflösender optischer Spektroskopie untersucht. Aus der Lage und Intensität der beobachteten Spektren wurden die Energien der elektronischen Terme und das Schwingungspotential für die Biegeschwingung des NO_2^--Ions (ν_2) bestimmt. Dotierung der Kristalle mit Fremdionen führt dazu, daß neben den Spektren der reinen Kristalle (Exzitonenemission) zahlreiche Fallensysteme beobachtet werden. Die Intensität der Fallenlumineszenz zeigt, daß in $NaNO_2$ eine Energieübertragung vom Wirtsexzitonenband an die Fallenzustände stattfindet. In der vorliegenden Arbeit wurden insbesondere die Temperaturabhängigkeit und die Linienform dieser Spektren untersucht.

Die Dotierung mit KNO_2 erwies sich als besonders günstig, da K^+-Ionen ohne allzu große Beeinträchtigung der Kristallqualität gut im $NaNO_2$-Gitter eingebaut werden und sich wegen der weitreichenden Störung besonders effektiv für die Untersuchung der sensibilisierten Lumineszenz eignen. Deshalb wurde dieses System am ausführlichsten untersucht.

Aus der Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten Lumineszenz, die unabhängig von Fallentiefe und Dotierungsart eine maximale Intensität bei T = 25 K aufweist, kann auf eine thermisch aktivierte Exzitonenbewegung und auf eine Bewegungsbegrenzung der Energieübertragung geschlossen werden. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu Erkenntnissen über die Exzitonenbewegung in organischen Molekülkristallen und gelten sowohl für Singulett- als auch für Triplettexzitonen in $NaNO_2$.

Ein abschätzender Vergleich der Energieübertragungsrate k' für Triplettexzitonen mit der Bewegungsrate M für 1-, 2- und 3-dimensionale Energieübertragung läßt den Schluß zu, daß in

$NaNO_2$ - wie bereits von der Kristallstruktur erwartet - eine eindimensionale Exzitonenbewegung vorliegt.

Weitere Aufschlüsse über die Bewegung von Singulettexzitonen in $NaNO_2$ sollte man durch zeitaufgelöste Messungen erhalten können. Für die getrennte Beobachtung der Wirtsfluoreszenz und der Gastfluoreszenz nach der Einstrahlung in das Exzitonenband bietet sich der Übergang (0.5) in K^+-dotierten Kristallen an. Hier finden sich wegen den nahezu gemeinsamen Lagen der beiden intensivsten Fallenlinien F und G günstige Intensitätsverhältnisse und eine gute spektrale Trennung der Gastfluoreszenz von der Wirtsfluoreszenz.

Literaturverzeichnis

/1/ R.S. Knox
Theory of Excitons
Academic Press, New York, 1963

/2/ A.S. Davydov
Theory of Molecular Excitons
Plenum Press, New York, 1971

/3/ M. Pope, C.E. Swenberg
Electronic Processes in Organic Crystals
Clarendon Press, Oxford, 1982

/4/ M. Kamada, R. Kato
J. Luminescence 12/13, 485 (1976)

/5/ M. Kamada, T. Yoshimura, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn.42, 1660 (1977)

/6/ W. Dietrich, F. Drissler, D. Schmid, H.C. Wolf
Z. Naturforsch. 28a, 284 (1973)

/7/ W. Dietrich, D. Schmid
Phys. stat. sol. (b) 74, 609 (1976)

/8/ L. Schmidt, H. Port, D. Schmid
Chem. Phys. Lett. 51, 413 (1977)

/9/ L. Schmidt
Dissertation Universität Stuttgart (1978)

/10/ G.E. Ziegler
Phys. Rev. 38, 1040 (1931)

/11/ G.B. Carpenter
Acta Cryst. 5, 132 (1952)

/12/ M.R. Truter
Acta Cryst. 7, 73 (1954)

/13/ G.B. Carpenter
Acta Cryst. 8, 852 (1955)

/14/ M.I. Kay, B.C. Frazer
Acta Cryst. 14, 56 (1961)

/15/ D. Kucharczyk, A. Pietraszko, K. Łukaszewicz
Phys. stat. sol. (a) 37, 287 (1976)

/16/ M.I. Kay
Ferroelectrics 4, 235 (1972)

/17/ M.I. Kay, J.A. Gonzalo, R. Maglic
Ferroelectrics 9, 179 (1975)

/18/ S. Flügge, K. v. Meyenn
Z. Physik 253, 369 (1972)

/19/ S. Nomura
J. Phys. Soc. Jpn. 16, 2440 (1961)

/20/ A.S. Sonin, I.S. Zheludev, G.F. Dobrzhanskii
Izv. AN SSSR, ser. fiz. 24, 1209 (1960)

/21/ S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, I. Yoshida
Phys. Rev. Lett. 1, 320 (1958)

/22/ M.I. Kay, B.C. Frazer, R. Ueda
Acta Cryst. 15, 506 (1962)

/23/ B. Strijk, C.H. Mac Gillavry
Rec. trav. chim. 62, 705 (1943), 65, 127 (1946)

/24/ Y. Yamada, I. Shibuya, S. Hoshino
J. Phys. Soc. Jpn. 18, 1594 (1963)

/25/ Y. Yamada, T. Yamada
J. Phys. Soc. Jpn. 21, 2167 (1966)

/26/ S. Hoshino, H. Motegi
Japan. J. Appl. Phys. 6, 708 (1967)

/27/ K. Gesi
J. Phys. Soc. Jpn. 26, 953 (1969)

/28/ C.K. Asawa, M.K. Barnoski
Phys. Rev. B. 2, 205 (1970)

/29/ P.W. Bridgman
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 72, 45 (1937)

/30/ E. Rapoport
J. Phys. Chem. 45, 2721 (1966)

/31/ S. Hoshino, I. Shibuya
J. Phys. Soc. Jpn. 16, 1254 (1961)

/32/ S. Nomura
J. Phys. Soc. Jpn. 16, 1352 (1961)

/33/ M. Gutiérrez, M.L. Canut, J.L. Amorós
Acta Cryst. 16, A 166 (1963)

/34/ N. Maruyama, S. Sawada
J. Phys. Soc. Jpn. 20, 811 (1965)

/35/ I. Hatta, T. Ishiguro, N. Mikoshiba
Phys. Lett. 29A, 421 (1969)

/36/ K. Ota, Y. Ishibashi, Y. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn. 29, 1545 (1970)

/37/ S. Hirotsu, T. Yanagi, S. Sawada
J. Phys. Soc. Jpn. 25, 799 (1968)

/38/ Y. Sato, K. Gesi, Y. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn. 16, 2[illegible] (1961)

/39/ J.V. Chisler, M.S. Shur
Phys. stat. sol. 17, 163 (1966)

/40/ E.V. Chisler, M.S. Shur
Phys. stat. sol. 17, 173 (1966)

/41/ E.V. Chisler, M.S. Shur
Sov. Phys.-Solid State 9, 796 (1967)

/42/ S. Suzuki, M. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn. 32, 1302 (1972)

/43/ Y. Iwata, M. Tokunaga, S. Mitani, S. Fukui,
N. Koyano, I. Shibuya
J. Phys. Soc. Jpn. 23, 461 (1967)

/44/ I. Shibuya, Y. Iwata, N. Koyano, S. Fukui,
S. Mitani, M. Tokunaga
J. Phys. Soc. Jpn. 28 supp. 281 (1970)

/45/ M.K. Barnoski, J.M. Ballantyne
Phys. Rev. 174, 946 (1968)

/46/ C.K. Asawa, M.K. Barnoski
Phys. Rev. B 2, 205 (1970)

/47/ J. Sakurai, R.A. Cowley, G. Dolling
J. Phys. Soc. Jpn. 28, 1426 (1970)

/48/ I. Hatta, T. Sakudo, S. Sawada
J. Phys. Soc. Jpn. 21, 2162 (1966)

/49/ K.D. Ehrhardt, K.H. Michel
Phys. Rev. Lett. 46, 291 (1981)

/50/ I. Shibuya
J. Phys. Soc. Jpn. 16, 490 (1961)

/51/ H.S. Sack, M.C. Moriarty
Solid State Comm. 3, 93 (1965)

/52/ H. Vogt, H. Happ
Phys. stat. sol. (b) 44, 207 (1971)

/53/ T.P. Carsey, S.P. Mc Glynn
J. Am. Chem. Soc. 101, 1728 (1979)

/54/ H.J. Maria, A.T. Armstrong, S.P. Mc Glynn
J. Chem. Phys. 48, 4694 (1968)

/55/ S. Makishima, M. Hirata, T. Tomotsu, S. Shionoya
Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II 10, 681 (1965)

/56/ L.E. Reznik, P.R. Garber
Opt. Spectrosc. 34, 237 (1973)

/57/ L.E. Reznik, L.M. Rumyantseva
Opt. Spectrosc. 39, 509 (1975)

/58/ M. Hangyo, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 48, 1209 (1980)

/59/ F. Kokai, T. Azumi
J. Phys. Chem. 86, 177 (1982)

/60/ S.E. Clark, D.S. Tinti
Chem. Phys. Lett. 60, 292 (1979)

/61/ L.E. Reznik, P.R. Garber, A.V. Fesun
Sov. Phys. Solid State 15, 2185 (1974)

/62/ L.E. Reznik
Optics and Spectrosc. 40, 164 (1976)

/63/ J.W. Sidman
J. Am. Chem. Soc. 79, 2669 (1957)

/64/ R.M. Hochstrasser, A.P. Marchetti
J. Chem. Phys. 50, 1727 (1969)

/65/ G. Rodloff
Z. Physik 91, 511 (1934)

/66/ M. Kamada, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 45, 169 (1978)

/67/ M. Kamada, M. Yoshikawa, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 39, 1004 (1975)

/68/ D.J. Axe
Phys. Rev. 167, 573 (1968)

/69/ J.W. Sidman
J. Am. Chem. Soc. 79, 2675 (1957)

/70/ A.R. Evans, D.B. Fitchen
Phys. Rev. B 2, 1074 (1970)

/71/ S. Singh, K. Singh
J. Phys. Soc. Jpn. 36, 1588 (1974)

/72/ H. Vogt, H. Happ
Phys. stat. sol. 16, 711 (1966)

/73/ C.M. Hartwig, E. Wiener-Avnear, S.P.S. Porto
Phys. Rev. B 5, 79 (1972)

/74/ M. Kamada, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 40, 1078 (1976)

/75/ E.I. Rashba
Soviet Physics JETP 23, 708 (1966)

/76/ V.L. Broude, E.I. Rashba, E.F. Sheka
Phys. stat. sol. 19, 395 (1967)

/77/ E.I. Rashba
Soviet Physics JETP 27, 292 (1968)

/78/ E.F. Sheka
Soviet Physics USPEKHI 14, 484 (1972)

/79/ S. Suzuki, M. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn. 30, 188 (1971)

/80/ H. Yamanaka, M. Hangyo, Y. Hishikawa, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 50, 2689 (1981)

/81/ T. Kobayashi, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 53, 2157 (1984)

/82/ Ya.Yu. Aaviksoo, A.O. Aniyalg, P.M. Saari, T.A. Soovik
Sov. Phys.-Solid State 19, 477 (1977)

/83/ H. Yamanaka, M. Hangyo, Y. Hishikawa, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1892 (1982)

/84/ M. Hangyo, H. Yamanaka, R. Kato
J. Phys. Soc. Jpn. 50, 895 (1981)

/85/ H.C. Wolf
in "Adv. in Atomic and Molecular Physics", Vol 3, p. 119 ff
Academic Press Inc., New York, 1967

/86/ V.M. Kenkre
in "Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates",p.1ff
Springer Tracts in Modern Physics, Vol 94, 1982

/87/ D. Schmid
in "Organic Molecular Crystals", p. 184 ff
(Ed.P. Reineker, H. Haken, H.C. Wolf)
Springer Verlag, Berlin, 1983

/88/ R.C. Powell, Z.G. Soos
J. Luminescence 11, 1 (1975)

/89/ C.B. Harris, D.A. Zwemer
Ann. Rev. Phys. Chem. 29, 473 (1978)

/90/ A. Braun, U. Mayer, H. Auweter, H.C. Wolf, D. Schmid
Z. Naturforsch. 37a, 1013 (1982)

/91/ V.M. Kenkre, D. Schmid
Chem. Phys. Lett. 94, 603 (1983)

/92/ V.M. Kenkre, P.E. Parris, D. Schmid
zur Veröffentlichung eingereicht bei Phys. Rev. B

/93/ T.S. Rose, R. Rigghini, M.D. Fayer
Chem. Phys. Lett. 106, 13 (1984)

/94/ V.M. Kenkre, D. Schmid
Phys. Rev. B31, 2430 (1985)

/95/ M.D. Fayer, C.B. Harris
Phys. Rev. B9, 748 (1974)

/96/ C.B. Harris, M.D. Fayer
Phys. Rev. B10, 1784 (1974)

/97/ B.J. Botter, A.I.M. Dicker, J. Schmidt
Mol. Physics 36, 129 (1978)

/98/ J. Köhler
Diplomarbeit Universität Düsseldorf (1986)

Herrn Prof. Dr. D. Schmid möchte ich danken für die Aufnahme in sein Institut, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Bereitschaft zu Diskussionen.

Herrn Dr. L. Schwan verdanke ich zahlreiche Anregungen und Verbesserungsvorschläge.

Bei allen Institutsmitgliedern möchte ich mich für die außerordentlich gute und freundschaftliche Zusammenarbeit, viele wertvolle Gespräche, Ratschläge und hilfreiche Unterstützung bedanken. Insbesondere gilt mein Dank Herrn H. Götz, der bei mechanischen Problemen stets eine schnelle und gute Lösung wußte und mich tatkräftig unterstützte, sowie Herrn D. Gherban für die rasche Hilfe bei elektronischen Problemen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Ministers für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen aus Sondermitteln zur Forschungsförderung großzügig unterstützt.

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606